



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE KOSMETICKÝCH
EMULZÍ S PŘÍMĚSÍ AKTIVNÍCH LÁTEK**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COSMETIC EMULSION WITH ADDITION OF ACTIVE
COMPOUNDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Natalia Zinkovska

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1181/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Natalia Zinkovska**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Smilek, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace kosmetických emulzí s příměsí aktivních látek

Zadání bakalářské práce:

- 1) Zpracovat literární rešerši zaměřenou především na přípravu kosmetických emulzí s příměsí aktivních látek ovlivňujících SPF (sun protection factor)
- 2) Připravit sadu vhodných kosmetických emulzí lišících se svým SPF faktorem
- 3) Charakterizovat připravené kosmetické emulze především s ohledem na jejich stabilitu v čase
- 4) Zhodnotit dosažené výsledky

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Natalia Zinkovska
student(ka)

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V teoretické části se závěrečná práce zabývá přehledem základních charakteristik a vlastností emulze. Velká pozornost je věnována výběru typu emulgátoru a výpočtu hydrofilně-lipofilní rovnováhy. Dále jsou rozebrány mechanismy a příčiny vzniku nestabilit emulzí a jejich možné prevence a metody stabilizaci.

Součástí teoretické části práce je také současný stav řešené problematiky zaměřený na analýzu existujících metod pro stanovení stability emulze a jejich použití v praxi.

Experimentální část práci je především zaměřena na přípravu kosmetických emulzí typu O/V s příměsí aktivních látek jako jsou UV absorbéry. Pro charakterizaci připravených vzorků byly změřeny hodnoty pH a stanoveny viskozity. Stanovení stability emulze bylo prováděno s využitím analytické odstředivky, a tyto výsledky byly dále korelovány s klasickými gravitačními testy stability (změna teplot uchovávání přípravku) podle metodických pokynů SÚKL (REG-49, REG 51), které jsou českou verzí direktivy 75/318/EEC: *Stability tests on active ingredients and finished products*. Jsou popsány metody přípravy a složení jednotlivých vzorků, což je dále korelováno s uvedenými charakteristikami připravených krémů.

ABSTRACT

In the theoretical part, this bachelor's thesis focuses on the overview of the basic characteristics and properties of the emulsion. Great attention is paid to choosing the type of emulsifier and the calculation hydrophilic-lipophilic balance. The mechanisms and causes of instability of emulsions and their possible prevention and methods of stabilization are analyzed.

The present state of the problem aimed to the analysis of existing methods for determination of emulsion stability and their use in practice is also part of this thesis.

The experimental part of the work is primarily focused on the preparation of O/W cosmetic emulsions with additive of active substances such as UV absorbers. To characterize the prepared samples, pH values were measured and viscosities determined. The stability of the emulsion was carried out using an analytical centrifuge, and these results were further correlated with the standard gravitational stability tests (change of storage temperature of the formulation) according to the SÚKL methodical guidelines (REG-49, REG 51), which are the Czech version of the 75/318 /: *Stability tests on active ingredients and finished products*. Methods of preparation and composition of individual samples are described, which is further correlated with the stated characteristics of prepared creams.

KLÍČOVÁ SLOVA

Emulze, stabilita, mechanické vlastnosti, opalovací krémy, UV absorbéry

KEY WORDS

Emulsion, stability, mechanical properties, sunscreens, UV filters

ZINKOVSKA, N. Příprava a charakterizace kosmetických emulzí s příměsí aktivních látek. Brno, 2017. 51 s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí bakalářské práci Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis diplomanta

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Emulze	8
2.2	Stabilita emulze. Surfaktanty	10
2.3	Klasifikace emulgátorů	11
2.4	Hydrofilně-lipofilní rovnováha (HLB)	13
2.5	Stabilita a zánik emulzí	15
2.6	Stabilizace emulze	18
2.6.1	Prevence krémování a sedimentace	18
2.6.2	Prevence (odstranění) flokulace	18
2.6.3	Mechanismus stabilizace emulze pomocí emulgátoru	19
2.7	Základní složky kosmetických emulzí	19
2.8	UV záření a faktor SPF	20
2.9	UV filtry	22
2.9.1	Organické filtry	22
2.9.2	Anorganické filtry	23
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	25
3.1	Metody kontroly kosmetických emulze	25
4	EXPERIMENTALNI ČÁST	29
4.1	Přístroje a pomůcky	29
4.2	Chemikálie	29
4.3	Příprava vzorků	30
4.4	Charakterizace použitých surovin	35
4.5	Měření pH	37
4.6	Měření reologických vlastností	37
4.7	Stanovení stability vzorků	37
4.8	Stanovení stability vzorků v důsledku změny teplot uchování	37
4.9	Stanovení kvality vzorků hodnocením respondentů	38
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	39
5.1	Měření pH vzorků	39
5.2	Měření reologických vlastností	39
5.3	Stanovení stability vzorků	40
5.4	Stanovení stability vzorků v důsledku změny teplot uchování	42
5.5	Korelace stabilitních testů, provedených teplotní a gravitační metodami ...	44
5.6	Stanovení kvality vzorků hodnocením respondentů	45

6	ZÁVĚR	46
7	SEZNAM POUŽITÝCH LITERÁRNÍ ZDROJŮ	48
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	51
9	PŘÍLOHY	52

1 ÚVOD

V dnešní době existuje obrovské množství produktů péče o pleť, které plní řadu funkcí buď přímým působením na kůži (hydratace pokožky) nebo jsou výborným systémem pro dávkování a transport účinných látek (například jako ochrana proti slunečnímu záření). Většina produktů péče o pleť jsou emulze.

Stálý vývoj biofyzikálních metod a testovacích technik umožňuje vytvoření vysokoúčinných přípravků pro ošetření pokožky. Při zahájení vývoje emulze je důležité pochopit požadavky na produkt, druh produktu, účinnost a estetické potřeby, náklady na přípravek, nároky a bezpečnost přípravku.

Příprava produktu ve formě emulze umožňuje vytváření a kombinování jinak neslučitelných složek v efektivní a komerčně žádoucí kosmetický přípravek. Klíčovým bodem při vývoji přípravků je výběr vhodných surovin a samotná metoda přípravy emulze. Finální výběr substancí pro přípravu kosmetických emulzí bude mít kruciólní vliv pro konečné vlastnosti připravovaných emulzí, jako je například stabilita, viskozita, aj.

Stabilita emulze je závislá na různých parametrech, jako je velikost částic, tvorba krystalů, aktivita složek použitých pro dosažení požadovaných reologických vlastností produktu. Tyto parametry jsou závislé na teplotě, které jsou všechny používané složky vystaveny při přípravě finální emulze, rychlosti ohřevu, způsobu a rychlosti míchání fází a rychlosti chlazení.

Kromě dříve uvedených problémů existují i jiné potíže se současnými emulgátory. Některé povrchově aktivní látky nejsou kompatibilní s mnoha novými složkami, které by bylo možné používat v moderních kosmetických produktech. Tento fakt omezuje typy materiálů a nosičů, které mohou být použity v takových produktech.

V současnosti existuje rozsáhlý seznam aktivních přísad, které se používají jako aditiva pro různé kosmetické emulze. Výběr je omezen dle zákonů státu, v němž konečný produkt má být uveden na trh. Závěrečná práce je zaměřena na přípravu kosmetických emulzí s přídavkem oxidu titaničitého jakožto UV absorbéru s cílem ochrany pokožky proti slunečnímu záření.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Emulze

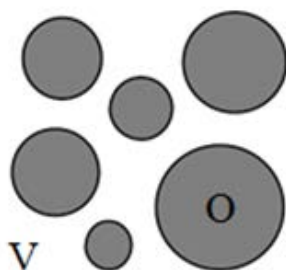
Emulze je koloidní systém, ve kterém jedna kapalina ve formě disperzních částic je rozptýlena v kapalném disperzním prostředí. Velikost částic je v rozsahu 1–500 nm [1].

Dispergovaná kapalina se označuje jako vnitřní (diskontinuální) fáze, zatímco disperzní prostředí se označuje jako externí neboli kontinuální fáze.

Obvykle je takový systém nestabilní, protože jeho vznik je spojen se zvětšením plochy fázového rozhraní, je provázen vzrůstem Gibbsovy energie systému a pro stabilizaci je potřeba Gibbsovu energii snížit. K zajištění dostatečné stability emulze je potřeba ji stabilizovat, například přidávkou stabilizátoru – emulzifikátoru, který brání rozpadu daného systému. Stabilita emulzí je výrazně závislá na rozdílu hustoty obou kapalin – čím je větší, tím méně jsou stabilní [2].

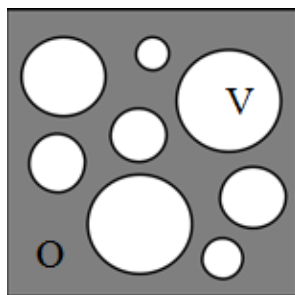
Emulze lze klasifikovat podle několika kritérií, nejběžnější klasifikace je podle polaritý disperzního prostředí a dispergované látky rozlišujeme:

1. Emulze přímé (typ olej ve vodě, O/V), ve kterých organická nepochární látka (olejová fáze) je rozptýlena v polárním rozpouštědle (obvykle ve vodě nebo vodném roztoku). Tento typ emulze je nejčastěji využívaným typem emulze v kosmetickém průmyslu, protože vykazuje pocíově menší mastnotu a především z ekonomického hlediska jsou menší náklady na výrobu. Emulze typu olej ve vodě obvykle obsahují 10 až 35 hm. % olejové fáze. V emulzích s nižší viskositou obsah olejové fáze může být zmenšen až na 5-15 hm. %.



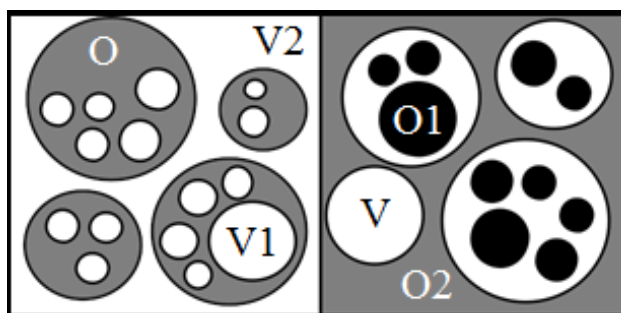
Obrázek 1 - Emulze olej ve vodě [3]

2. Emulze obrácené (typ voda v oleji, V/O), které představují emulze, ve kterých kapičky vodné fáze jsou dispergovány v organické fázi. Obsah olejové fáze může být 45–80 %. V/O emulze jsou méně populární, protože nechávají charakteristický mastný pocit na pokožce při použití. Nicméně rozvoj nových typů emulzifikátorů dovolil vytvořit V/O emulze s jemnější strukturou.



Obrázek 2 - Emulze voda v oleji [3]

3. Smíšené emulze (typ voda v oleji ve vodě (V/O/V), a typ olej ve vodě v oleji (O/V/O). V/O/V emulze se skládají z vnitřní a vnější fáze, které jsou rozděleny prostřednictvím olejové fáze. O/V/O emulze je typ emulze, ve kterých vodná fáze rozděluje dvě olejové fáze. Výhodou těchto emulzí je požadované nepřetržité uvolnění zachycených látek ve vnitřní fázi a separace různých nekompatibilních složek ve stejném přípravku [4].



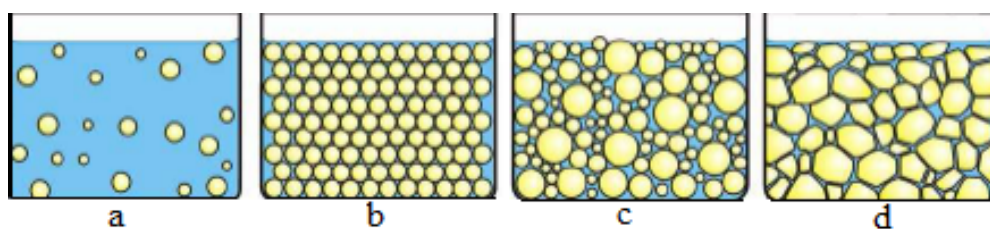
Obrázek 3 – V/O/V emulze a O/V/O emulze [3]

Podle velikosti dispergovaných částic je možné rozdělit emulze na:

1. Makroemulze, velikost dispergovaných částic se pohybuje v rozmezí 1–5 μm .
2. Nanoemulze, ve kterých obvykle velikost rozptýlených částic nepřevyšuje 20–100 nm. Micelární nebo mikroemulze s velikosti částic 5–50 nm jsou termodynamicky stabilní [5].

Podle koncentrace disperzního podílu rozdělujeme emulze na:

1. Zředěné emulze, v nichž dispergovaná fáze zaujímá max. 2 % celkového objemu.
2. Koncentrované emulze, ke kterým patří soustavy s nedeformovanými sférickými kapkami, které v monodisperzních systémech mohou dosáhnout koncentrace disperzního podílu až 74 obj. %, což odpovídá nejtěsnějšímu geometrickému uspořádání kulovitých částic.
3. Vysoce koncentrované nebo gelovité emulze jsou kapky disperzního podílu uloženy tak těsně, že se vzájemně deformují; mají tvar mnohostěnů, oddělených od sebe tenkými vrstvičkami disperzního prostředí a emulgátoru koloidních rozměrů [6].

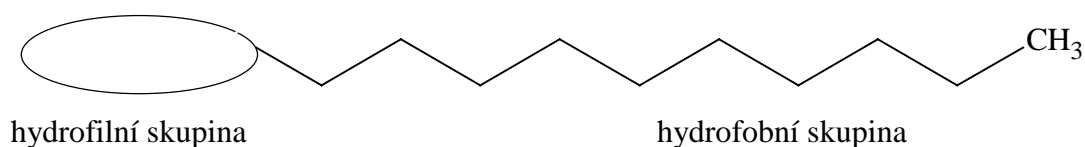


Obrázek 4 – Různé typy emulze podle koncentrace disperzního podílu a) zředěné, b) koncentrované monodisperzní, c) koncentrované polydisperzní, d) vysoce koncentrované [7]

2.2 Stabilita emulze. Surfaktanty

Z hlediska stability je nutné v případě emulzí rozlišovat dva základní faktory: termodynamickou stabilitu a kinetickou stabilitu. Termodynamická stabilizace emulze je náročná a obtížná. Mnohem jednodušší je kinetická stabilizace emulze, například intenzivním mícháním a přidávkem emulgačního činidla neboli surfaktantu.

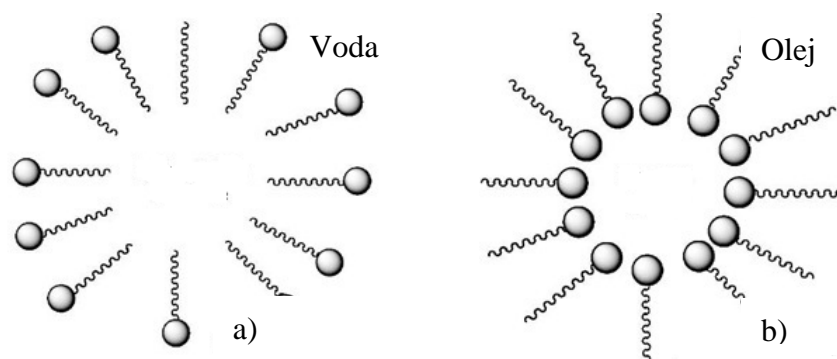
Surfaktanty (PAL, detergenty, tenzidy, emulgátory) jsou povrchově aktivní látky, které se velice ochotně a samovolně koncentrují (zvyšují svoji koncentraci) na fázovém rozhraní a snižují přitom povrchové napětí mezi fázemi. Molekuly povrchově aktivních látek se nazývají jako amfipatické nebo amfifilní. Takové molekuly obsahují jednak část s vysokou afinitou k rozpouštědлу (lyofilní), zaručující poměrně vysokou rozpustnost, a jednak část, která je v rozpouštědle nerozpustná (lyofobní). Ve vodném prostředí tedy molekula povrchově aktivní látky obsahuje jednak hydrofilní polární skupinu zaručující rozpustnost ($-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) a hydrofobní nepolární část (uhlovodíkový řetězec) [2].



Obrázek 5 – Molekula PAL [2]

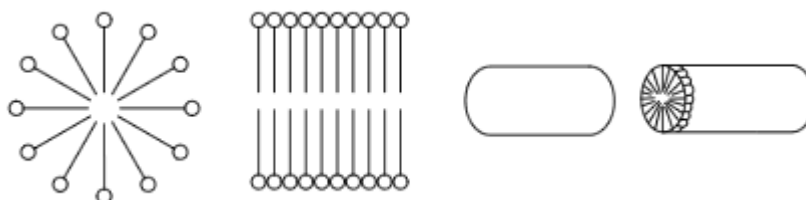
Vhodný emulgátor se musí hromadit na rozhraní obou fází a vytvářet na rozhraní soudržný, elastický film, který nejeví adhezi k filmům vytvořeným okolo jiných kapiček a při tepelné nebo sedimentační srážce dvou kapiček zabraňuje jejich koalescenci (slévání). Obě tyto podmínky současně splňují asociativní (micelární) koloidy, které vznikají spojováním (asociací) molekul povrchově aktivních látek (PAL) za vzniku koloidně disperzních částic – tzv. micel. Povaha emulgátoru určuje nejen stabilitu, ale i typ emulze. Pro všechny kategorie emulgátorů platí obecné pravidlo: Ve stabilizované emulzi je spojitě disperzní prostředí tvořeno tou fází, k níž má použitý emulgátor za daných podmínek větší afinitu [6].

Micely vznikají při koncentraci vyšší než tak zvaná kritická micelární koncentrace (CMC). V obyčejných (normálních) micelách hydrofilní skupiny surfaktantu se nacházejí v kontaktu s vodnou fází, hydrofobní části jsou umístěny ve středu micely co nejdále od vodného prostředí. Takové rozmístění je nejvýhodnější z energetického hlediska. Obrácené micely jsou podobné ve své struktuře, ale v tomto případě rozpouštědlem je olejová fáze, a proto hydrofilní skupiny surfaktantu jsou otočeny dovnitř micely [3].



Obrázek 6 – Typy micel a) normální, b) obrácená [8]

Původní tvar micel je kulovitý, ale při vyšší koncentraci PAL v systému mohou vznikat micely cylindrického a lamelárního tvaru.



Obrázek 7 – Tvary micel a) kulovitý, b) lamelární c) cylindrický [9]

Jádro micely je oblastí, v níž látky, které jsou nemísitelné s rozpouštědlem mohou samovolně účastnit procesu zvaného solubilizace. Solubilizace je významnou vlastností micelárních koloidů, která souvisí se stavbou micel, a projevuje se schopností rozpouštět i látky v čistém disperzním prostředí nerozpustné. Při solubilizaci roste efektivní poloměr micel PAL nejen v důsledku molekul solubilizátu zabudovaných do micely, ale také proto, že solubilizací se zvětší objem hydrofobního jádra a musí se tedy zvětšit i počet molekul PAL tvořících micelu [7].

Všechny emulgátory musejí být chemicky stabilní v systému, inertní a nereagovat s dalšími komponenty emulze, taky musejí být netoxické a nevyvolávat alergické reakce, nemít zápach.

2.3 Klasifikace emulgátorů

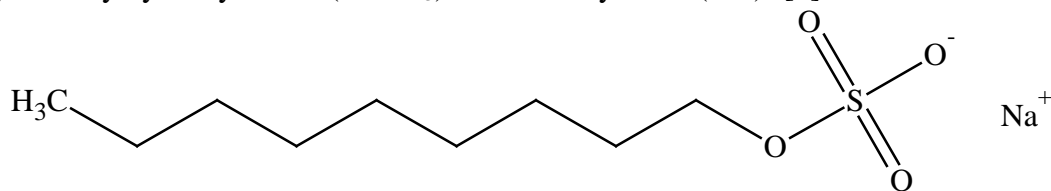
Přírodní emulgátory mají rostlinný nebo živočišný charakter. Většina emulgátorů tohoto typu formuje hydratované lyofilní koloidy (hydrokoloidy), které vytvářejí multimolekulární vrstvy kolem dispergovaných kapiček.

Přírodní emulgátory většinou stabilizují O/V emulze, mohou působit jako primární i sekundární emulgátory (stabilizátory emulze). Mezi ně můžeme zařadit Arabskou gumu (*gum acacia*), agar, škrob, pektin, želatinu [10].

Semisyntetické polysacharidové emulgátory zahrnují většinou deriváty celulózy – metylcelulóza, sodná sůl karboxymethylcelulózy, hydroxyl propyl celulóza. Využívají se hlavně pro vytváření O/V emulze. Jsou netoxické, nevyvolávají vznik a růst mikrobiálních organismů. Zvyšují viskozitu systému [10].

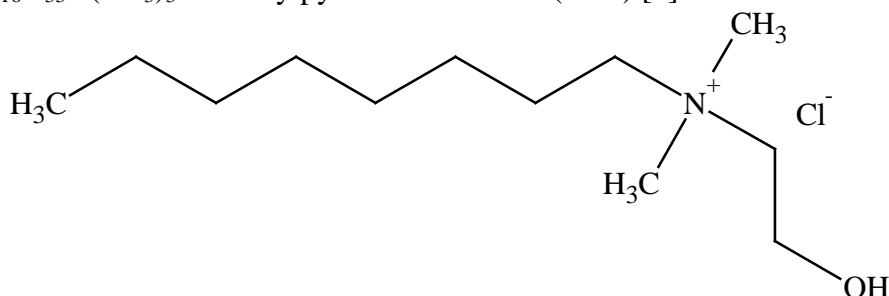
Syntetické emulgátory se rozdělují na další podskupiny podle náboje molekuly:

1. Aniontové surfaktanty, které při disociaci ve vodě poskytují anionty. Mezi nimi je možné zařadit karboxyláty – soli karboxylových kyselin (mýdla) $(\text{RCOO})^-\text{Me}^+$, sulfonáty, sulfáty – estery kyseliny sírové $(\text{ROSO}_3)^-\text{Me}$ a fosfáty $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ [2].



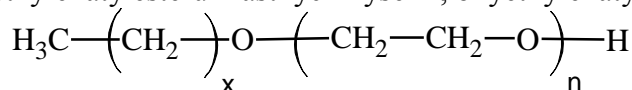
Obrázek 8 – Ukázka strukturního vzorce decylsulfátu sodného

2. Kationtové surfaktanty, které při disociaci ve vodném prostředí tvoří kationty, které jsou zodpovědné za emulgační vlastnosti. Většinou se využívají jako emulgátory pro výrobu krému a produktů péče o pokožku a taky jako baktericidní látky. K této skupině patří aminy, imidazolin, kvarterní amoniové soli $(\text{R}'\text{NR}_3)^+\text{X}^-$, soli pyridiniových zásad. Nejvýznamnějšími zástupci této skupiny PAL je cetyltrimethylammonium bromid (CTAB) – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ a cetylpyridinium bromid (CPB) [2].



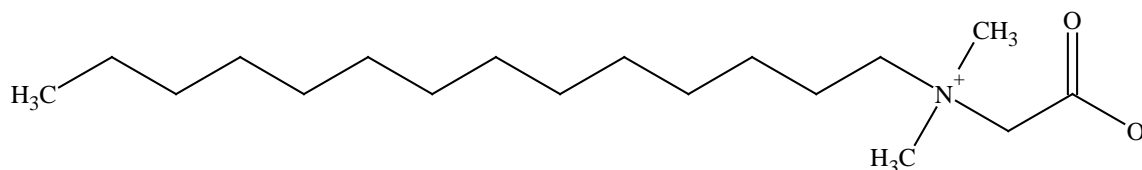
Obrázek 9 – Ukázka strukturního vzorce amoniové soli

3. Neionické surfaktanty nedisociují na ionty ve vodném prostředí. Značně se využívají pro stabilizování jak O/V emulze, tak i V/O emulze. Emulze na základě neionických surfaktantů zůstávají stabilní ve velkém rozsahu pH a nejsou ovlivněny přísady elektrolytů. Surfaktanty tohoto druhu vyvolávají i menší podráždění v porovnání s jinými PAL. Je mezi ně možné zařadit adiční produkty ethylenoxidu (oxyethylenáty vyšších alkoholů, oxyethylenáty esterů mastných kyselin, oxyethylenáty alkylfenolů) [4].



Obrázek 10 – Ukázka strukturního vzorce alkyl polyethylenglykol etheru

4. Amfoterní surfaktanty jsou charakterizovány přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselé (karboxylové, sulfoskupiny) a zásadité (aminoskupiny nebo amoniové skupiny), které molekule udělují amfoterní charakter, a to v závislosti na pH prostředí. V alkalickém prostředí se chovají jako anionické a v kyselém prostředí jako kationické tenzidy [4].



Obrázek 11 – Ukázka strukturního vzorce alkyl betainu

Dalším typem jsou jemně mleté práškové emulgátory, které se shromažďují na rozhraní voda-olej i vytvářejí souvislý film na povrchu dispergovaných částic. Jestliže u pevných částic dochází nejprve k interakci s olejovou fází, zformuje se V/O emulze a naopak. Příklady takových částic jsou bentonit, stearat hořečnatohlinitý, koloidní bezvodá silika a hektorit [10].

Pomocné emulgátory (*auxiliary emulsifying agents*) – rozmanitost mastných kyselin (např. kyselina stearová), mastných alkoholů (stearyl nebo cetyl alkohol). Mají slabé emulgační účinky, a proto se hlavně využívají jako zahušťovadla a v kombinaci s jinými emulgátory [10].

2.4 Hydrofilně-lipofilní rovnováha (HLB)

Hydrofilně-lipofilní rovnováha dle Griffina – semiempirický způsob, který dovoluje předpovědět schopnost surfaktantu stabilizovat emulze na základě poměru hydrofilní a lipofilní části molekuly surfaktantu na její vlastnosti [11].

Systém přiřazuje všem surfaktantům hodnoty HLB v rozmezí 0–20. Nejvyšší hodnoty HLB mají hydrofilní surfaktanty s vysokou rozpustností ve vodě, které se většinou chovají jako dobrá smáčedla, detergenty a stabilizátory pro O/V emulze. Nízké hodnoty HLB jsou typické pro surfaktanty málo rozpustné ve vodě a chovají se jako stabilizátory emulze V/O. Pak efektivita určitého surfaktantu bude závislá na rovnováze hodnot HLB jak samotného surfaktantu, tak i olejové fáze [12].

Pro neionické surfaktanty s polyoxyethylenovými skupinami, hodnotu HLB je možné vypočítat podle vzorce:

$$HLB = \frac{\text{mol. \% hydrofilní skupina}}{5}. \quad (1)$$

Pro surfaktanty na bázi esterů mastných kyselin a polyalkoholů, například jako glycerol monostearát. Lze HLB spočítat následujícím způsobem:

$$HLB = 20 \cdot \left(1 - \frac{S}{A}\right), \quad (2)$$

kde S je saponifikační číslo esteru (číslo zmýdelnění), A – číslo kyselosti kyseliny [12]. Číslo kyselosti je mírou obsahu volných mastných kyselin v látce; vyjadřuje se jako hmotnost KOH (v mg) potřebného k neutralizaci kyselin obsažených v 1 g látky [13]. Číslo zmýdelnění se vyjadřuje jako hmotnost KOH (v mg) potřebného k neutralizaci mastných kyselin a hydrolýze (zmýdelnění) jejich esterů v 1 g látky [14].

Pro látky, které není možné zmydlit, existuje empirický vztah

$$HLB = \frac{E + P}{5}, \quad (3)$$

kde E je procentuální hmotnostní obsah oxyethylenových řetězců, P – procentuální hmotnostní obsah polyalkoholů (glycerol, sorbitol) v molekule [12].

Později byl navrhnut vzorec pro výpočet hodnoty HLB na základě příspěvku hydrofilních a hydrofobních skupin:

$$HLB = 7 + \sum (\text{hydrofilních skupin}) - \sum (\text{hydrofobních skupin}). \quad (4)$$

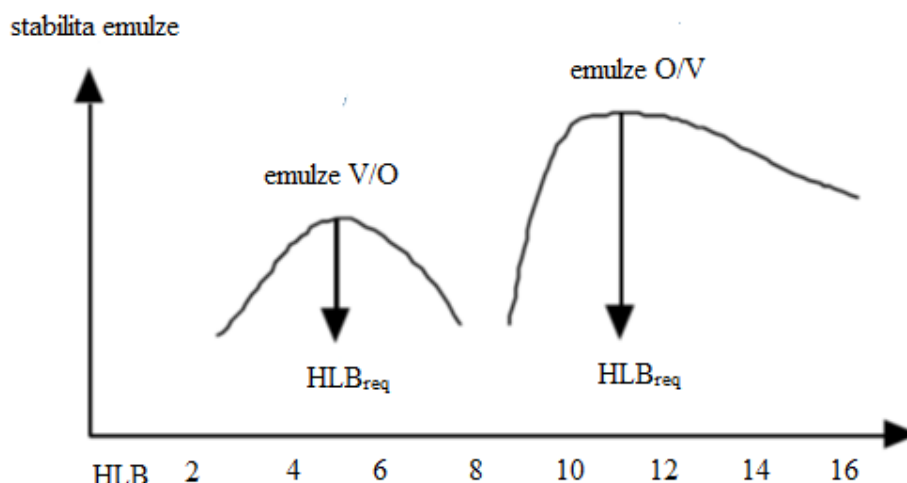
Využití směsi surfaktantů komplikuje výpočet HLB, protože zpravidla poskytuje stabilnější emulze s vyšší hodnotou HLB než samotný surfaktant. Hodnotu HLB pro směs surfaktantů je možné vypočítat podle vzorce:

$$HLB_{\text{mix}} = f_A \times HLB_A + (1 - f_A) \times HLB_B, \quad (5)$$

kde f_A – hmotnostní podíl surfaktantu [12].

Pro zlepšení popisu chování olejové fáze byl zavedený druhý parametr – požadovaná hodnota HLB nebo HLB_{req} , což je HLB surfaktantu, který poskytuje nejstabilnější emulze pro vybrané olejové složky.

Na obrázku jsou vidět dvě maxima stability emulze, jedno při nízkých hodnotách HLB (pro emulze V/O), druhé při vysokých hodnotách HLB (emulze O/V). Maximum při nízkých hodnotách HLB v podstatě odpovídá hodnotě HLB_{req} pro emulze V/O a má hodnotu přibližně 5–6 pro většinu olejových fází. Maximum při vysokých hodnotách HLB odpovídá hodnotě HLB_{req} pro emulze O/V, ale přesné stanovení hodnoty je komplikované, protože se stabilita emulze O/V příliš nemění s hodnotou HLB.



Obrázek 12 - Určení požadovaného HLB olejové fáze pro emulze V/O a emulze O/V [15]

Hydrofilně-lipofilní rovnováha je stále hojně využívána, protože je založena na jednoduchých výpočtech, ale je nutné uvažovat to, že hodnota HLB poskytuje jen přibližnou informaci, ale zároveň také nepočítá se strukturou lipofilních a hydrofilních skupin, salinitou vodné fáze, přítomností alkoholu, vlivem teploty. Na druhou stranu hodnotu HLB je možné výhodně používat pro porovnání surfaktantů zejména ze stejné skupiny [15].

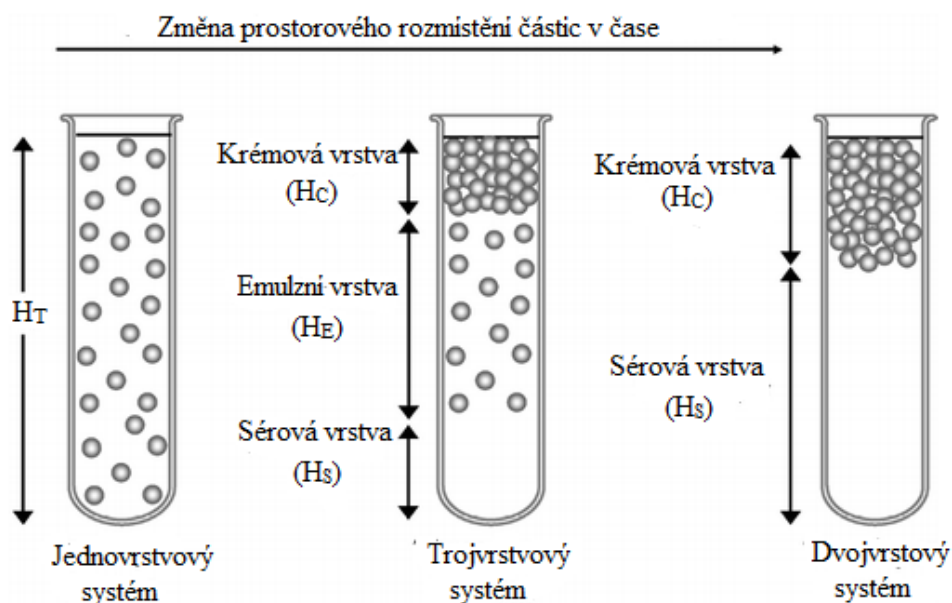
Tabulka 1 – Vypočítané hodnoty HLB pro neionické surfaktanty [12]

Surfaktant	Hodnota HLB
Sorbitan trioleát	1,8
Sorbitan tristearát	2,1
Propylen glycol monostearát	3,4
Glycerol monostearát	3,8
Sorbitan monooleát	4,3
Sorbitan monosteáráť	4,7
Polyoxyethylen(2) cetyl ether	5,3
Diethylen glycol monolaurát	6,1
Sorbitan monolaurate	8,6
Polyoxyethylen (10) cetyl ether	12,9
Polyoxyethylen (20) cetyl ether	15,7
Polyoxyethylen (6) tridecyl ether	11,4
Polyoxyethylen (12) tridecyl ether	14,5
Polyoxyethylen (15) tridecyl ether	15,4

2.5 Stabilita a zánik emulzí

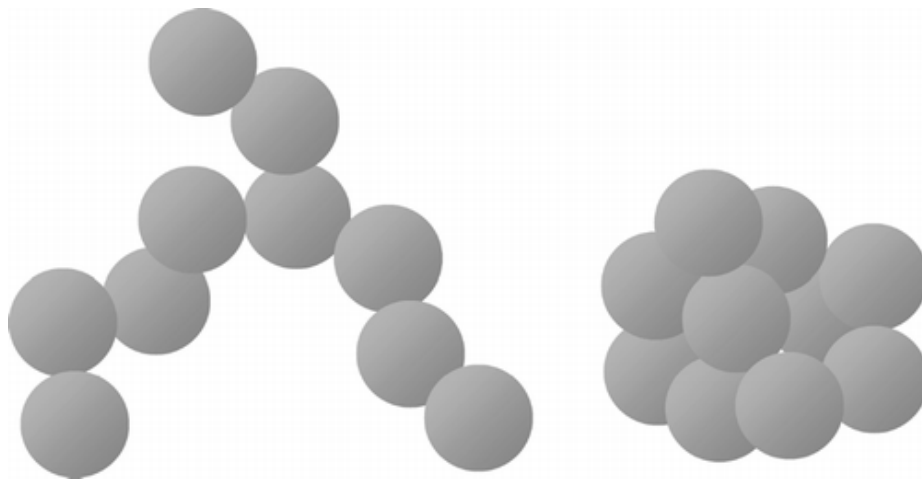
Jako všechny lyofobní koloidní a mikroheterogenní soustavy jsou i emulze kinetické nestálé v čase. Stálost emulze ovšem záleží na okolnostech – může být různá podle toho, je-li emulze ponechána v klidu nebo vystavena mechanickému namáhání, odstředování, změnám teploty nebo jiným vlivům, které mohou vést k jejímu zániku. Zánik emulze, tj. separace na makroskopické fáze je proces spontánní, spojený s poklesem Gibbsovy energie. Souběžně i následně zde může probíhat několik vedlejších pochodů: krémování, izotermický převod, koagulace, koalescence, sedimentace [7].

Krémování a sedimentace jsou procesy, které vznikají v důsledku působení vnějších sil, nejčastěji gravitační nebo odstředivé síly. Když takové síly překonají intenzitu tepelného pohybu částic (Brownův pohyb) v systému vzniká koncentrační gradient – malé kapičky se pohybují rychle k povrchu (jestliže jejich hustota je menší než hustota prostředí) nebo ke dnu (jestliže jejich hustota je větší než hustota média). Ve vzácných případech mohou formovat hustou kompaktní vrstvu (náhodnou nebo uspořádanou) na povrchu nebo na dně, při čemž zbývající prostor je vyplněn kontinuální kapalnou fází.



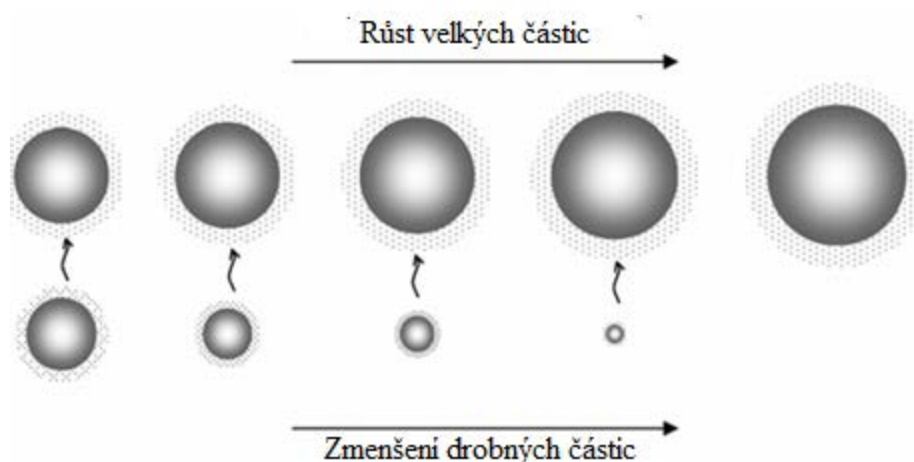
Obrázek 13 – Schematická ukázka vertikální distribuce kapek v emulze typu O/V náchylné ke krémování [16]

Flokulace je proces spojený s agregací kapiček (bez žádných změn v primárních rozměrech) do velkých jednotek, přičemž samotné částice zachovávají svoje původní rozměry. Tento děj je důsledkem působení van der Waalsových sil. Flokulace v systému nastává tehdy, nejsou-li dostatečné odpudivé síly, které mohou udržovat kapičky odděleně ve vzdálenosti, kde van der Waalsové přitažlivé síly jsou slabé.



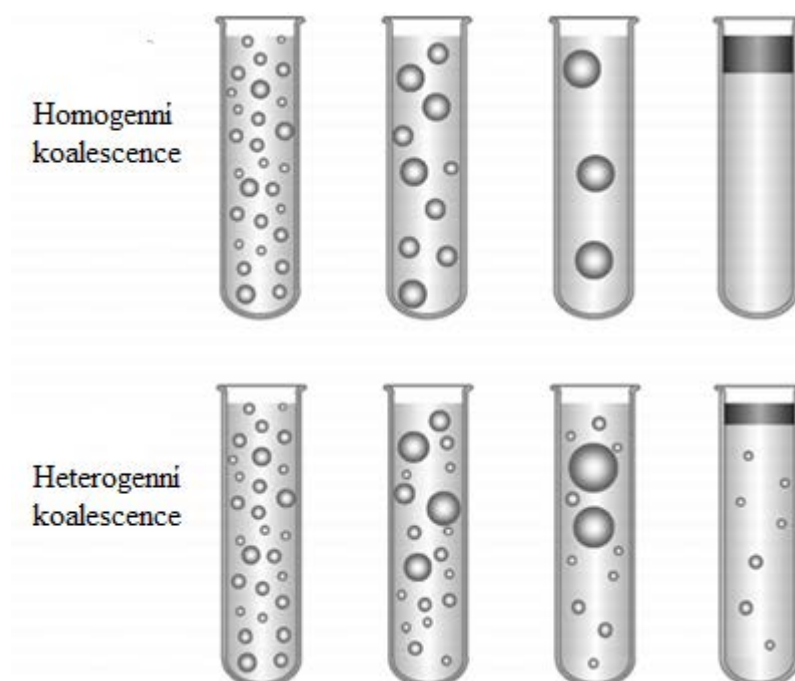
Obrázek 14 – Ukázka flokulace kapek v emulze olej ve vodě [16]

Ostwaldovo zrání (disproporcionace) je důsledkem omezené rozpustnosti kapalných fází. Kapaliny, které se jeví jako „nemísitelné“, často mají vzájemnou rozpustnost, která není zanedbatelná. V emulzích, které jsou obvykle polydisperzní, menší kapičky mají větší rozpustnost než velké. V čase malé kapičky zanikají, a jejich molekuly difundují do větších kapiček, což zapříčiňuje posun distribuce velikosti částic k vyšším hodnotám.



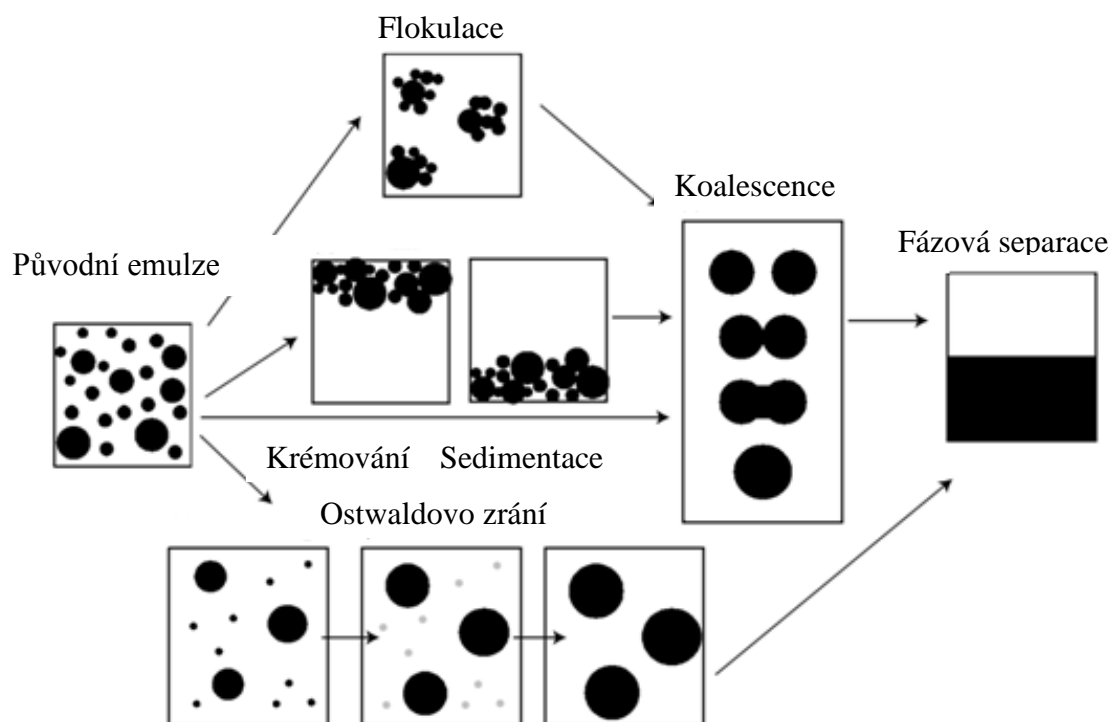
Obrázek 15 – Schematická ukázka Ostwaldova zrání u částic [16]

Koalescence je spojena s procesem ztenčování a přerušení kapalného filmu mezi kapičkami, důsledkem čeho je spojení dvou nebo více kapiček do větších kapek. Vzácným případem koalescence je úplné rozdělení emulze na dvě odlišné kapalné fáze. Příčinou koalescence je povrchové nebo filmové kolísání (fluktuační), což vede do těsného přiblížení částic na vzdálenost, kde působí van der Waalsové síly, které zabraňují jejich oddělení.



Obrázek 16 – Schematická ukázka různých druhů koalescence v emulzích [16]

Inverze fáze je děj spojený s výměnou dispergované fáze a disperzního prostředí. Například, emulze O/V se v čase nebo v důsledku změny podmínek může obrátit na emulze V/O. Ve většině případů inverze fáze prochází přes transitní stav, ve kterém vznikají násobné emulze [5].



Obrázek 17 – Schématické znázornění procesů zanikání emulze [17]

2.6 Stabilizace emulze

2.6.1 Prevence krémování a sedimentace

1. Výběr vhodné olejové fáze tak, aby její hustota odpovídala hustotě vodné fáze. Nicméně, tato metoda se zřídka využívá, protože nulový rozdíl hustot (jestli je možný) existuje jen při určité teplotě.
2. Zmenšení rozměru kapek. Při určitých rozměrech částic intenzita Brownova pohybu může překonat gravitační sílu a tím pádem zabránit krémování nebo sedimentaci.
3. Využití zahušťovadel. Zahušťovadla jsou vysokomolekulární polymery jak přírodního, tak i syntetického původu (například xanthanová guma, hydroxyethyl celulóza, algináty).

Rychlost krémování je nepřímo úměrná viskozitě disperzního prostředí, proto čím vyšší je viskozita prostředí, tím méně pravděpodobný vznik krémování. Zahušťovadla umožňují vytvoření emulze s velmi vysokou viskozitou, které se nemění při nízkých namáháních nebo smykových rychlostech. Tyto systémy mají většinou pseudoplastické vlastnosti a chovají se jako newtonovské kapaliny. Při nízkých smykových rychlostech viskozita může dosáhnout několik tisíc Pa·s, tím pádem tyto vysoké hodnoty viskozity brání emulze buď proti krémování, nebo proti sedimentaci [17].

2.6.2 Prevence (odstranění) flokulace

Metody stabilizace nebo úplného odstranění flokulace jsou závislé na tom, jsou-li emulze stabilizovány nábojem nebo stéricky.

1. Emulze stabilizované nábojem. Vytvoření takových emulze je možné pomocí zvětšení plochy povrchu nebo zeta potenciálu, anebo snížení koncentrace elektrolytu.

2. Stericky stabilizované emulze. Emulze mohou být stabilizovány přítomností molekulových řetězců na povrchu dispergované částice. V tomto případě je nutné splnit kritéria:

- a) Celkové pokrytí kapiček stabilizačními řetězci.
- b) Pevné přichycení řetězců k částici. Pro splnění tohoto kritéria je nutné použití řetězců nerozpustných v disperzním prostředí (ve vodné fázi), ale rozpustných v oleji, což je možné řešit pomocí využití A-B, A-B-A blokových polymerů nebo BA_n roubovaných kopolymerů (kde B je hlavní řetězec a A je boční řetězec se stabilizačními vlastnostmi). Příkladem B řetězce pro O/V emulze mohou být polystyren, polymethylmetakrylát, polypropylen oxid a alkyl polypropylen oxid. Pro A řetězec polyethylen oxid a polyvinyl alkohol jsou dobré příklady. Ve V/O emulzích PEO může formovat B řetězec, a A řetězci mohou být polyhydroxystearová kyselina (PHS), která je silně solvatovaná většinou oleji.
- c) Silné adsorbované vrstvy. Tloušťka adsorbované vrstvy se musí nacházet v rozmezí 5–10 nm, což dovoluje využívat stabilizační řetězci s molekulovou hmotností 1000–5000 Da [5].

2.6.3 Mechanismus stabilizace emulze pomocí emulgátoru

Obecně krémování, sedimentaci a agregaci je možné zabránit pomocí využití emulgátoru s vhodnými stabilizačními vlastnostmi. Například, neionické a polymerní emulgátory se využívají pro zajištění sterické stabilizace, iontové emulgátory poskytují odpuzivou elektrostatickou stabilizaci, která udržuje kapičky odděleně. Navíc, pro prevenci koalescence je možné přidávat amfifilní surfaktanty, které formují lamelární gelové fáze (multifázové systémy) nebo jiné agenty, které zlepšují stabilitu emulze nebo zvyšují soudržnost dispergované a kontinuální fáze.

1. Elektrostatická stabilizace/ stabilizace nábojem (odpudivé elektrostatické síly). Iontové emulgátory, jak aniontové, tak i kationtové, stabilizují emulze vytvořením elektrické dvojvrstvy na povrchu kapičky, která poskytuje elektrostatickou bariéru udržující částice odděleně. Typickým příkladem aniontových emulgátorů jsou soli vyšších mastných kyselin (mýdla).

2. Stabilizace lamelární gelovou fází. Vytvoření lamelární gelové fáze může stabilizovat emulze pomocí formování třetí fáze nebo třetí vrstvy (pevné vrstvy o tloušťce přibližně 1 μm) mezi olejovou a vodnou fází. Lamelární gelová fáze vytváří síť dvojvrstev, které obklopují olejové rozhraní i vyčnívají do kontinuální fáze, tím pádem formují třetí fázi mezi olejem a vodou a tím brání koalescenci (olejové kapičky se málo pravděpodobně zvednou a sráží se) a stabilizují emulzi (lamelární síť zvyšují viskozitu vodné fáze) [18].

2.7 Základní složky kosmetických emulzí

Složky kosmetických emulzí je možné rozdělit do následujících skupin:

1. Základní ingredience
 - a) Voda
 - b) Emulgátor
 - c) Zahušťovadlo
 - d) Zklidňující a změkčující složky
2. Doplnkové ingredience
 - a) Aktivní složky

- b) Konzervanty
- c) Vonné látky
- d) Pigmenty nebo barviva

Obsah vody v kosmetické emulzi se většinou pohybuje v rozmezí 55–75 hm. %. Voda hraje důležitou roli pro samotnou formulaci emulze, současně plní funkce rozpouštědla pro jiné složky a zabezpečuje nutnou soudržnost.

Zklidňující a změkčující složky zmírňují nebo brání podráždění a hydratují pokožku tím, že zamezují ztráty vody. Jejich obsah v emulzích je obvykle 10–35 hm. % [19]. Mezi zklidňující a změkčující složky můžeme zařadit velké množství různých přírodních a syntetických látek jako například je včelí vosk, olivový olej, kokosový olej, lanolin, minerální olej, petrolatum, glycerin a butyl stearát [20].

Zahušťovadla zajišťují nutnou soudržnost emulze. Můžou mít několik původů:

Lipidová zahušťovadla jsou obvykle tvrdá při laboratorní teplotě, ale se můžou při zahřívání zkapalnit. Přidávají se do emulze kvůli tomu, že poskytují a předávají výrobku svojí přírodní hustotu. Typickými příklady jsou cetyl alkohol a vosk carnauba.

Přírodní zahušťovadla jsou polymery, které pohlcují molekuly vody tím, že nabobtnají a zvyšují viskozitu produktu. Nejběžnější jsou hydroxyethyl celuloza, guarová guma, xanthanová guma a želatina. Výrobky, které jsou příliš husté, můžou být zředěny vodou nebo alkoholem.

Minerální zahušťovadla jsou také přírodní látky, které absorbují molekuly vody, tím zvyšují viskozitu. Mezi běžně používané minerální zahušťovadla patří křemičitan hořečnatohlinitý, oxid křemičitý a bentonit.

Poslední podskupina jsou syntetická zahušťovadla. Obvykle jsou využívány v krémech a pleťových mléčích. Nejběžnější reprezentanty jsou karbomer a kyselina polyakrylová, které nabobtnávají vodou a vytvářejí průhledné gely. Jiné příklady jsou cetyl palmitát a amonium acryloyldimethyltaurat [20].

Povolený obsah zahušťovadel v kosmetických prostředcích je 0,1–2 hm. % [19].

Konzervanty hrají důležitou roli v kosmetických výrobcích, prodlužující jejich dobu použitelnosti a zabraňují růst bakterií a hub, které mohou poškodit produkt a taky ublížit spotřebiteli. Konzervanty mohou být přírodní nebo syntetické a působit odlišně, v závislosti na složení samotného produktu. Některé výrobky vyžadují nízký obsah konzervantů kolem 0,01 hm. %, zatímco jiné potřebují vyšší obsah až do 5 hm. %. Nejvyužívanější zástupce jsou parabeny, benzyl alkohol, salicylová kyselina, formaldehyd a sodná sůl EDTA.

Aktivní látky jsou skupina látek, které plní rozmanité funkce jak to brání proti stárnutí pokožky, způsobují zesvětlení kůže, chrání proti slunečnímu jako například UV filtry [20].

2.8 UV záření a faktor SPF

Ultrafialové záření se rozděluje na UVA (UVA1 340–400 nm a UVA2 320–340 nm), UVB (290–320 nm) a UVC (270–290 nm). UVC je zadržováno ozónem ve stratosféře, zatímco UVA a UVB se dostávají na zemský povrch. UVA má hlubší pronikající schopnosti než UVB. Vystavení UVA může způsobit opálení kůže, a následné zarudnutí

kůže (erytém), a taky částečně způsobuje fotostárnutí a taky ostrý a chronický fotodermatóz. Akutní vystavení UVB vyvolává erytémy, edémy, opálení, zesílení pokožky, intenzivnější produkci vitamínu D. Chronické vystavení jak UVB tak i UVA může mít za následek fotostárnutí, imunosupresi, fotokarcinogenezi, a proto je nezbytné se chránit [18].

Tabulka 2 - Seznam UV filtru, které mohou obsahovat kosmetické prostředky, dle Směrnice EEC [4]

Číslo	COLIPA číslo	Látka	Max. povolená koncentrace [hm. %]
1.	S 1	4-Aminobenzoová kyselina	5
2.	S 57	N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl) anilinium methyl sulfát	6
3.	S 12	Homosalát	10
4.	S 38	Oxybenzon	10
5.	S 45	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonová kyselina	8
6.	S 59	Alpha-(2-oxoborn-3-yliden) toluen-4-sulfonová kyselina	10
7.	S 32	2-Kyano-3,3-difenyl akrylová kyselina, 2-ethylhexyl ester (oktokrylen)	10
8.	S 72	N-(2,4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl] benzyl akrylamid polymer	6
9.	S 28	Oktyl methoxycinnamát	10
10.	S 3	Ethoxy ethyl-4-aminobenzoát (PEG-25 PABA)	10
11.	S 27	Isopentyl-4-methoxycinnamát (isoamyl p-methoxycinnamát)	10
12.	S 69	2,4,6-Trianiolino-(p-karbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin (oktyl triazon)	5
13.	S 73	Fenol,2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyl)oxy)-disiloxanyl)propyl (drometrizon trisiloxan)	15
14.	S 75	Oxid titaničitý	25
15.	S 76	Oxid zinečnatý	25

V Evropské Unii se opalovací krémy považují za kosmetické přípravky, které plní funkce ochrany kůže proti slunečnímu záření. Třetí Dodatek Směrnice Evropského Ekonomického Společenství (EEC) stanovuje definici a seznam UV filtru, které mohou být využity v kosmetických prostředcích. UV filtry se rozdělují do dvou skupin: UV filtry, které jsou zcela povoleny, a UV filtry, které jsou dočasně povoleny. Seznam filtrů je uveden v *Tabulce 2* [4].

Schopnost opalovacího krému efektivně chránit proti slunečnímu záření se vyjadřuje pomocí faktoru SPF (*Sun Protection Factor*). SPF je hodnota, která představuje poměr

času vystavení UV záření, které způsobuje minimální erytémovou dávku MED (*Minimum Erythemat Dose*) u pokožky s opalovacím krémem, k času vystavení pro dosažení MED u nechráněné pokožky. MED odpovídá nejnižší dávce UV záření, které vyvolává zřetelný viditelný erytém v místě expozice 16–24 hodin po ozáření [21].

2.9 UV filtry

UV filtry v opalovacích krémech je možné rozdělit na několik skupin podle jejich chemické struktury.

2.9.1 Organické filtry

Organické filtry se excitují slunečním zářením, které absorbují a následně rozptylují jako energii s delší vlnovou délkou, čímž chrání pokožku proti potenciálně škodlivému kvantu UV záření. Tyto filtry se dále rozdělují na UVA a UVB podle jejich absorpčního spektra [18].

PABA a její deriváty

Para-aminobenzoová kyselina (PABA) byla jednou z prvních široce dostupných složek opalovacích krémů. Nicméně existuje několik problémů, které omezují její využití. PABA je poměrně dobře rozpustná ve vodě, proto se často využívala v polárních rozpouštědlech. PABA nechává skvrny na oděvu, a byla spojena s některými nežádoucími reakcemi pokožky, jako například vznik podráždění. Esterové deriváty PABA, především oktyl dimethyl PABA nebo Padimat O, získaly větší popularitu kvůli větší kompatibilitě s jinými složkami opalovacích krémů a menší schopnosti nechávat skvrny a vyvolávat nežádoucí reakce.

Cinnamáty

Dalšími velmi účinnými UVB absorbéry jsou cinnamáty, které z velké části nahradily deriváty PABA. Octinoxát nebo octyl methoxycinnamát, je nejčastěji používanou složkou opalovacích krémů. Přestože octyl nebo ethylhexyl methoxycinnamát má slabší účinky než Padimát O, je nutné přidávat další UVB absorbéry pro dosažení vyšší úrovně SPF ve finálním produktu.

Salicyláty

Salicyláty jsou skupina absorbérů, které mají dlouhou historii použití, ale s časem byly vytlačeny efektivnějšími PABA nebo deriváty cinnamátu. Salicyláty mají menší hodnotu SPF a obecně se využívají pro posílení jiných UVB absorbérů. S trendem k vyšším SPF, ve většině případů se octyl salicylát (ethylhexyl salicylát) využívá spolu homomenthyl salicylátem. Oba filtry mají vlastnost rozpouštět oxybenzon a avobenzon.

Phenylbenzimidazol sulfonová kyselina

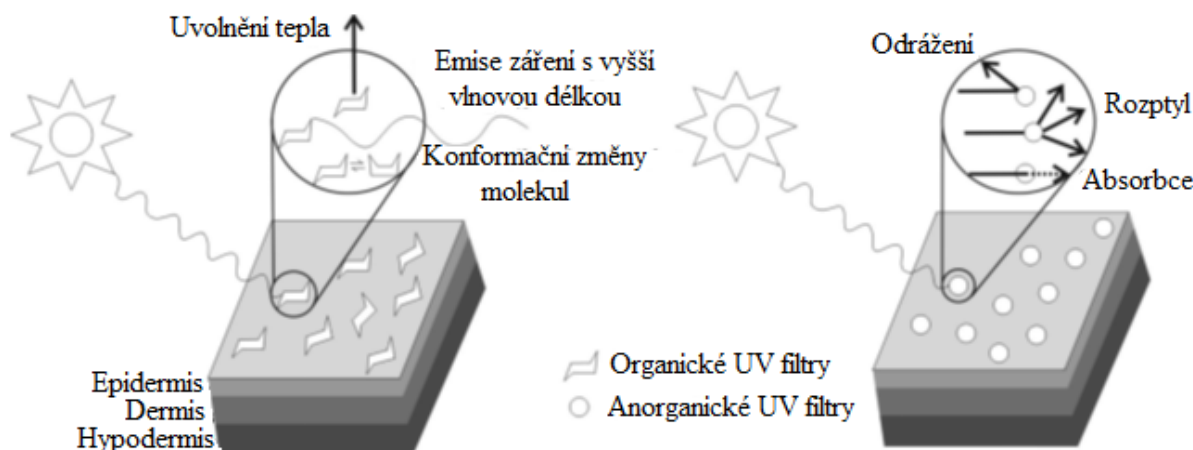
Phenylbenzimidazol sulfonová kyselina je ve vodě rozpustný UVB absorbér, který se může využívat ve vodné fázi emulze, na rozdíl od rozpustných v olejové fázi složek. Tento filtr umožňuje vytvoření méně mastných, více estetických a příjemných na pocit výrobků jako každodenní hydratační krémy, obsahující UV filtry. Phenylbenzimidazol sulfonová kyselina zvyšuje SPF organických a anorganických filtrů a taky může se využívat v průhledných gelech kvůli rozpustnosti ve vodě.

Benzophenon

Oxybenzon nebo benzophenon-3 absorbuje s největší účinností v UVB oblasti, a částečně zachycuje UVA II oblast. Především se využívá jako absorbér v oblasti UVA II, ale taky zvyšuje hodnoty SPF ve spojení s jinými absorbéry. Oxybenzon se dodává jako pevná látka s nízkou rozpustností a s poměrně nízkým absorpčním koeficientem.

Butylmethoxydibenzoylmethan

Avobenzon, nebo Parsol 1789, zajišťuje efektivní absorpci v UVA I oblasti s maximální absorpcí při 360 nm.



Obrázek 18 – Způsob působení organického a anorganického UV filtru [22]

2.9.2 Anorganické filtry

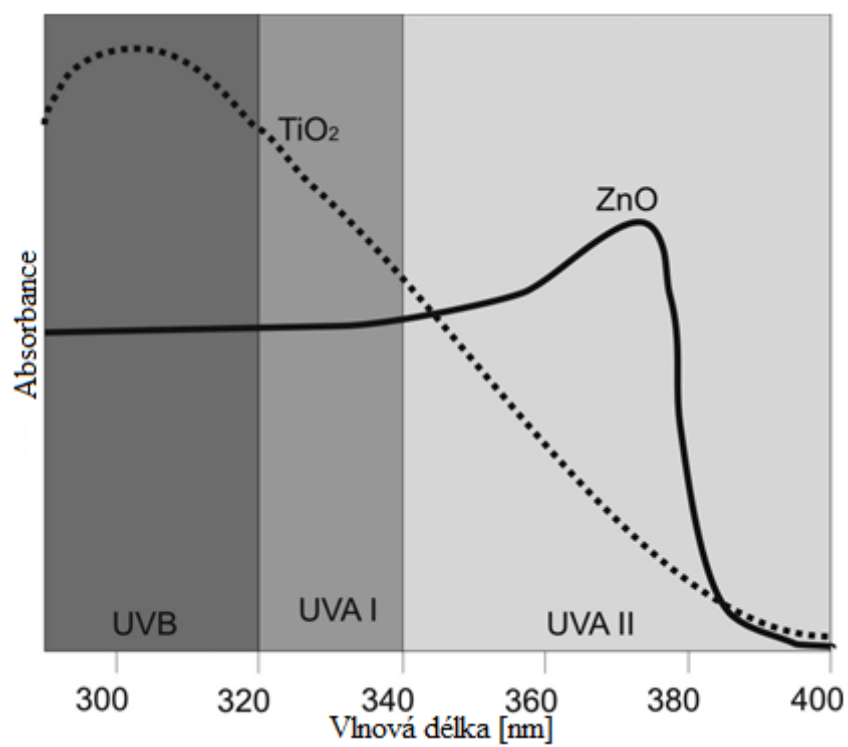
Anorganické filtry blokují UVA/UVB záření prostřednictvím odražení a rozptylování světla, ale taky dokážou absorbovat určité množství UV záření. Opalovací krémy většinou obsahují kombinaci organických a anorganických filtrů, což dovoluje vystavení kůže větší dávce záření [18].

Oxid titaničitý

TiO₂ byl prvním mikropigmentem, který se začal hojně používat v kosmetickém průmyslu. Jeho výhodami jsou široké spektrum ochrany a neschopnost způsobit kontaktní dermatitidu. Přírodní forma oxidu rutil je méně fotoaktivní než anatas. Nové materiály jsou amfifilní, vyvinuté pro možnost být dispergovány jak ve vodné, tak i olejové fázi emulze. Rozměr částic a jejich uniformita jsou klíčovými pro dosažení SPF. Primární rozměr částic musí být 10–15 nm, s dalším možným vytvořením aglomerátu do 100 nm. Částice musejí být menší než 200 nm pro dosažení transparentnosti produktu.

Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý byl před nedávnem schválený FDA (*Food and Drug Administration*) jako aktivní složka ochranných krémů. ZnO může efektivně zmenšit vliv UV záření v oblasti UVA I. Při stejných koncentracích mikrojemný oxid titaničitý poskytuje silnější ochranné schopnosti v oblasti UVB než oxid zinečnatý, což je vidět z Obrázku 19.



Obrázek 19 – Schematická ukázka UVA a UVB absorbance TiO_2 a ZnO filtry [22]

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Metody kontroly kosmetických emulze

Existuje několik současných postupů pro kontrolu kosmetických emulze, v této části budou popsány současné metody, které mohou být realizovány ve většině laboratoří.

Metody kontroly kosmetických emulze se rozdělují na fyzikální a chemické. Fyzikální metody se zabývají stanovením stability, pH, typu emulze, soudržnosti. Tyto hodnoty charakterizují spotřebitelské vlastnosti emulze. Chemické metody dovolují stanovit chemické složení přípravku [23].

Fyzikální metody kontroly kvality kosmetických emulzí

V první fázi jsou kosmetické emulze testovány z vizuálního hlediska (vzhled a barva). Tento test je realizován tak, že kosmetický přípravek je ve formě tenké vrstvy nanesen na čisté podložní sklíčko, případně na list papíru. Homogenita a nepřítomnost hrudek se určuje lehkým roztíráním vzorku po povrchu testovaného materiálu.

Zápach emulze se určuje organoleptickou metodou, což je senzorická analýza, při níž se vlastnosti přípravku stanovují výhradně lidskými smysly. V případě testování kosmetických krémů tuto metodu využívají pro vyhodnocení vůně produktu.

Stabilita – jeden z nejdůležitějších indikátorů, který charakterizuje kvalitu kosmetických prostředků. Olejová a vodná fáze musí být homogenní a tím pádem nemůže dojít k separaci obou fází tvořících emulzi po dobu minimální trvanlivosti, a také při změně teploty. Metody stanovení stability se dále rozdělují na dlouho trvalé (v podmínkách, při kterých se kosmetické přípravky skladují) a urychlené. První mají velký význam pro stanovení stability nových výrobků.

Při optimalizaci složení kosmetických emulze a taky pro kontrolu výroby jsou nutné urychlené metody. Sem patří metody, které jsou založeny na zrychlené koagulaci a koalescenci v důsledku teplotních změn nebo fyzických zatížení. Při zvýšení teploty se viskozita disperzního prostředí významně snižuje, kinetická energie systému se zvyšuje, v důsledku čeho náhle vzrůstá intenzita srážek mezi částice, což způsobuje zrychlený proces zániku emulze. Na tomto principu je založeno stanovení stability pomocí udržování výrobku při zvýšených teplotách během 7–14 dnů v podmínkách náhlých teplotních změn.

Další metodou je *stanovení teplotní stability*. Vzorky ve zkumavkách se umísťují do termostatu s teplotou 40–45 °C na dobu 7 dnů. Následně jsou vzorky umístěny do ledničky s teplotou 10–12 °C opět na 7 dnů, pak se vzorky udržují při laboratorní teplotě ještě 3 dny. Stabilita se stanovuje vizuálně, když ve zkumavce není vidět separace fází, vzorek se považuje za stabilní. Metoda se využívá pro kontrolu kvality existujících výrobků nebo při vytváření nových emulze.

John Huggins ve své publikaci *Temperature Cycle Testing of Silicone Emulsion Stability* vyhodnocoval metodu změny teplot jako vhodný způsob testování stability emulzí [24]. Testy byly provedeny pomocí zařízení Dual-Con Stability Tester připojeného k termostatické vodní lázni. *Dual-Con Stability tester* registroval změny ve vodivosti vzorků během teplotních cyklů. Hodnota vodivosti je vysoce citlivá na viskozitu, hustotu a velikost částic. Bylo stanoveno, že cykly změny teploty v rozsahu 5–50 °C, které trvaly 3–5 dní, jsou dostatečně efektivní pro stanovení stability emulzí.

Stanovení stability metodou centrifugace. Přípravek se považuje za stabilní, když po centrifugaci ve zkumavkách není vidět oddělení olejové nebo vodné fáze nebo koagulace. Tato metoda dovozuje poměrně rychlým způsobem stanovit stabilitu zkoumaného systému a může být využita pro kontrolu výroby, při vývoje receptury přípravku a taky při volbě optimálního způsobu její přípravy [23].

Stanovení pH. V poslední době v složení kosmetických přípravků jsou přítomny různé látky, které ovlivňují celkově pH systému. Kyselé (pH je menší 4,5) a příliš zásadité (pH je vyšší než 8,5) mají negativní působení na pokožku. Pro stanovení pH se využívají indikátorová a potenciometrická metody. Ve výrobcích typu O/V se pH měří přímo ve vzorcích, a u výrobků typu V/O je nutné stanovení pH vodné fáze [23].

Pro systémy s vyšší viskozitou se měření obecně provádí s použitím sondy. Hodnota pH systému má velký význam, jelikož navíc bude určovat elektrostatické vlastnosti hlavní funkční skupiny emulgátorů, jakožto i polymerních zahušťovadel v kontinuální fázi emulze. Zvýšení nebo snížení náboje bude mít vliv na interakce mezi rozptýlenými kapičkami. V případě, že hlavní funkční skupina emulgátoru je citlivá na pH, může nastat změna náboje ze záporného na kladný, jestliže hodnota pH se sníží pod jeho pK_a , což může přivést ke vzniku aglomeraci dispergovaných kapiček, nakonec vést k destabilizaci emulze [25].

Slim Smaoui a kolektiv zkoumali stabilitu opalovacích krémů fyzikálními metodami jakožto metodou centrifugace a stanovením pH připravených emulzí. Centrifugace byla provedena pro čerstvě připravené vzorky, a dále byly provedeny opakované testy po době 1 den, 7 dní, 14 dnů, 21 dní a 28 dní skladování. Zkoušky byly uskutečněny při rychlosti otáčení 5000 otáček/min a teplotě 25 °C během 10 minut.

Hodnota pH různých emulzí při různých podmínkách skladování byla změřena pomocí digitálního pH metru. Měření pH byla opakovaná po době 1 den, 7 dní, 14 dnů, 21 dní a 28 dní skladování. Bylo stanoveno, že hodnoty pH vzorků, které byly uchovávány při různých teplotách (8 °C, 25 a 40 °C), se snižovaly během jednoho měsíce pozorování. Ke konci uchovávání při teplotě 40 °C byl pozorován podstatný pokles hodnoty pH vzorků [26].

Disperzní analýza. Při stanovení vlastností emulzních systémů jednou ze základních veličin je velikost částic dispergované fáze. Průměr částic fáze v emulzích obvykle leží v intervalu 0,1–10 μm . Úkolem disperzní analýzy je určení velikosti částic a stanovení frakčního složení. Stupeň disperzity kosmetických emulze je důležitým ukazatelem jejich stability a konzistence.

V současné době nejrozšířenější disperzní metodou jsou optické metody.

Optická mikroskopie. Pozorování emulze je jednoduchý proces, který může poskytnout velmi užitečnou informaci pro charakterizaci povahy dispergované fáze, tvaru, velikosti a vzájemné interakce obou fází. V případě mikroskopické analýzy emulze se mohou přidávat barviva, která jsou rozpustná v lipidech pro zvýšení vizuálního kontrastu mezi rozptýlené a stacionární fáze. Taky se využívá metoda fluorescenční mikroskopie, která vyžaduje technicky složitější specializované fluorescenční mikroskopy [27]. Fluorescenční konfokální mikroskopie je především výkonná a rychlá metoda pro poskytování informace o struktuře flokulačních útvarů. Na rozdíl od optické mikroskopie výsledkem analýzy jsou

trojrozměrné snímky sestavené ze sekvence dvourozměrných řezů emulze, což zajišťuje adekvátnější a přesnější informaci o 3D objektu [25].

Tariq Mahmood and Naveed Akhtar pro stanovení stability emulzí s extraktem zeleného čaje využili metodu mikroskopické analýzy. Analýza byla provedena pomocí optického mikroskopu Nikon E200 s kamerou (DCM-35 USB 2.0 a Minisee Image softwarém) pro stanovení. Vzorky byly zředěny vnější fází emulze a pozorovány při 100x zvětšení. Měření velikosti částic byly prováděny s cílem pozorování možných změn ve velikosti částic v průběhu času jak pro čerstvě připravené vzorky, tak i pro vzorky, které byly uchovávány při různých podmínkách (8 °C, 25 °C, 40 °C a 40 °C při relativní vlhkosti 75 %). Výsledky analýzy ukázaly, že žádné podstatné změny ve velikosti částic nevznikly, a také žádné fyzikální destabilizace systému nebyly pozorovány [28].

Distribuce velikosti částic. Jeden z nejvyužívanějších přístrojů pro měření velikosti částic emulze je Coulter Counter. Je to zařízení, které počítá částice a stanovuje jejich velikost. Měření pomocí přístroje Coulter Counter je velmi běžná metoda, která se používá všeobecně ve farmaceutickém a lékařském průmyslu pro stanovení velikosti buněk, bakterií, prokaryotických buněk a virů.

Coulter Counter měří napěťový impuls, který vzniká, když částice prochází otvorem mezi nevodivými přepážkami (stěna ampulky). Napěťový impuls je způsoben zvýšením odporu mezi elektrodami, kdy nevodivá částice ve vodivé kapalině prochází otvorem. Velikost (amplituda) impulsu je úměrná objemu částice. Na měření nemají vliv barva, tvar, ani optické charakteristiky částic [16].

Barthélemy Demeule a kolektiv využily zařízení Coulter Counter ke stanovení charakteristik částic v roztocích proteinů, což je popsáno ve článku *Characterization of Particles in Protein Solutions: Reaching the Limits of Current Technologies*. Pro měření byl použit 100µm otvor, což dovolilo změřit částic s průměrem o velikosti 2–60 µm [29].

Příkladem multifunkčního zařízení je přístroj LUMISizer, což je disperzní analyzátor, který dokáže současně stanovit velikost částic a distribuci velikosti částic. Princip zařízení je založen na emitování infračerveného záření z blízké oblasti (865 nm), které prochází rotující kyvetou se vzorkem a neabsorbovaná část záření dopadá dál na detektor. Ve výsledku je zaznamenávána transmitance v závislosti na vzdálenosti od osy otáčení s časovým rozlišením, tzv. transmitanční profil. Soubor těchto transmitančních profilů a nese základní informace o jeho vlastnostech [30].

Stanovení konzistenci. Jedním z požadavků na kosmetické přípravy je to, aby byly rychle vstřebávány pokožkou a zároveň, aby vykazovaly tixotropní vlastnosti (tj. při mechanickém namáhání vykazovaly nižší viskozitu a mohly být tak jednoduše vytlačeny z tuby). Tyto vlastnosti jsou velmi závislé na konzistenci přípravku, která je jednou z nejdůležitějších vlastností pro spotřebitele. Bylo stanoveno, že konzistence emulze značnou mírou určuje rychlost pronikání biologicky aktivních látek do pokožky, a jako důsledek určuje i kosmetickou efektivitu. Konzistence má základní význam pro prostředky typu V/O, které obsahují velké množství strukturu vytvářejících složek, a taky pro tekuté emulze. Velmi tuhé krémy typu V/O, které špatně vytékají z tub, vyžadují značné úsilí při nanášení na pokožku. Tekuté emulze musejí volně vytékat z flakonů a zachovávat tekutost během minimální doby trvanlivosti [23].

Reologické techniky. Reologické měření poskytují mimořádně důležité fyzikální informace o emulzích. Strukturní vlastnosti emulze jsou ovlivněny obsahem dispergované fáze, distribucí velikosti kapiček, interakcí částic a schopností k deformování. Dříve, standardní viskozimetry se využívaly jen pro měření lineárních viskoelastických smykových vlastností emulze. V současné době se používají sofistikovanější přístroje, které umožňují měření důležitých reologických parametru jako paměťový modul (G'), ztrátový modul (G''), ztrátový úhel ($\tan \delta$) [31].

Marilene Estanqueiro a kolektiv se zabývali studiem stability emulze s různým obsahem emulgátorů (cetearyl alkohol, lauryl sulfát sodný a cetearyl sulfát sodný) za přítomnosti pemzy (5 hm. %) a bez ní. V rámci výzkumu bylo zkoumáno reologické chování vzorků, které ukázalo, že všechny připravené emulze vykazují pseudoplastické chování, ale bez projevu tixotropních vlastností [32].

Zeta potenciál. Zeta potenciál je mírou odpuzivých / přitažlivých elektrostatických sil mezi částicemi, a je velmi dobrým ukazatelem stability emulze. Jeho měření může vysvětlit a ukázat příčiny nestability určité emulze. Ve většině případů, kapky v emulzi zpravidla nesou elektrický náboj na svém povrchu. Kromě toho vnější povrch emulzních částic je obklopen množstvím iontů (z kapaliny kontinuální fáze), skládající se z obou záporných a kladných nábojů. Zeta potenciál je napěťový rozdíl mezi povrchem kapky a kolektivním potenciálem iontového mraku z okolní kontinuální fáze. Měření zeta potenciálu je především užitečné v případě emulze stabilizované nábojem, a může poskytnout informaci o elektrických odpuzivých silách mezi rozptýlenými kapičkami. Dokonce i v stericky stabilizované emulze, znalost zeta potenciálu může poskytnout informaci, týkající se stavu povrchu kapky. Celkově lze říci, že zvýšená stabilita emulze je obvykle spojená s větším (buď více negativní nebo pozitivní) zeta potenciálem, který ukazuje, že odpuzivé síly jsou dostatečně velké, aby se částice od sebe odpuzovali [16].

David Fairhurst a kolektiv ve svoji práci nabídli nový způsob charakterizace kosmetických emulzí pomocí techniky na základě akustické spektroskopie v kombinaci s elektroakustickou metodou pro měření velikosti částic a zeta potenciálu. Způsob byl vypracován kvůli tomu, že využití aktuálních přístrojů pro kosmetické emulze je limitováno potřebou ředění systému při provedení analýzy, což ovlivňuje stabilitu emulze. Pro měření bylo využito zařízení DT-1200 Acoustic Spectrometer vyvinutý firmou Dispersion Technology. Přístroj má dva samostatné senzory pro nezávislé měření akustických a elektroakustických signálů. Data snímaná z elektroakustického senzoru je koloidní vibrační proud, který poskytuje informaci o zeta potenciálu [33].

4 EXPEREMENTALNI ČÁST

4.1 Přístroje a pomůcky

Běžné laboratorní vybavení

Magnetická míchačka s ohřevem MR Hei-Standard (HEIDOLPH)

Homogenizátor SilentCrusher (HEIDOLPH)

pH metr S40 SevenMulti (METTLER TOLEDO)

Laboratorní sušárna (Ecocell)

Lednička (Liebherr Profi Line)

Rheometr AR-G2 (TA Instruments)

Disperzní analyzátor LUMiSizer

4.2 Chemikálie

Kokosový olej (Oranjito)

Avokádový olej (Oranjito)

Bambucké máslo (Oranjito)

Olivový olej (Oranjito)

Mandlový olej (Oranjito)

Jojobový olej (Oranjito)

Makadamový olej (Oranjito)

Včelí vosk (Oranjito)

PEG-100 stearát (Sigma-Aldrich)

Cetearyl alkohol (Sigma-Aldrich)

Kyselina stearová (Sigma-Aldrich)

Polygel CA (Sigma-Aldrich)

Xanthan (Sigma-Aldrich)

Glycerol (Sigma-Aldrich)

Sorbitol (PENTA)

Panthenol (Oranjito)

DL- α -tocopherol (Merck Millipore)

Methylparaben (Sigma-Aldrich)

Propylparaben (Sigma-Aldrich)

Oxid titaničitý práškový (Precheza)

Suspenze oxidu titaničitého v minerálním oleji (Precheza)

Oktyl salicylát nebo 2-ethylhexyl salicylát (Sigma-Aldrich)

Oxybenzon nebo benzophenon-3 (Sigma-Aldrich)

Benzyl salicylát (Sigma-Aldrich)

Superčistá voda (Mili-Q)

Veškeré používané chemikálie byly v čistotě odpovídající komerčním aplikacím.

4.3 Příprava vzorků

Pro účely optimalizace přípravy opalovacích krémů bylo v rámci bakalářské práce připraveno celkem 45 vzorků. Z tohoto množství vzorků bylo vybráno 5 reprezentativních, které byly dále podrobeny charakterizacím (stanovení viskoelastických vlastností pomocí reologie, stanovení stability pomocí analytické odstředivky, základní fyzikálně-chemická charakterizace v podobě měření pH a teplotních testů stability, a také stanovení kvality vzorků na základě hodnocení respondentů. Jako referenční vzorek byl zvolen jeden komerčně prodáváný opalovací krém značky Astrid.

Postupy přípravy se částečně liší, a proto se uvádějí dále pro každý vzorek zvlášť.

Tabulka 3 – Složení vzorku číslo 1

Složení	Fáze	Procentuální hmotnost [%]	Hmotnost navážky [g]
TiO ₂ v minerálním oleji	A	20	4,00
Pantenol		5,5	1,10
Kokosový olej		2,5	0,50
Jojobový olej		1,5	0,30
DL- α -tocopherol		0,5	0,10
Cetearyl alkohol	B	1	0,20
Kyselina stearová		1	0,20
PEG-100 stearát		1	0,20
Superčistá voda	C	62,4	12,48
Xantanová guma		1	0,20
Sorbitol		0,5	0,10
Glycerol	D	3	0,60
Methylparaben		0,1	0,02



Obrázek 20 – Vzorek 1

Vzorek 2 na rozdíl od vzorku 1 neobsahuje přírodní oleje, ale má ve svém složení ještě jeden UV absorbér – oktyl salicylát, hmotnostní obsah suspenze oxidu titaničitého zůstal nezměnný.

Tabulka 4 - Složení vzorku číslo 2

Složení	Fáze	Procentuální hmotnost [%]	Hmotnost navážky [g]
Pantenol	A	3,1	0,62
DL- α -tocopherol		0,3	0,06
Oktyl salicylát		2	0,40
TiO ₂ v minerálním oleji		20	4,00
Cetearyl alkohol	B	1	0,20
Kyselina stearová		1	0,20
PEG-100 stearát		1	0,20
Superčistá voda	C	62,5	12,50
Glycerol		8	1,60
Sorbitol		0,5	0,10
Xantanová guma		0,5	0,10
Methylparaben	D	0,1	0,02

Vzorky číslo 1 a 2 byly připraveny obdobným způsobem. Nejdřív byla navážena fáze A a zahřáta na teplotu 80 °C. Po dosažení požadované teploty, k fázi A byla přidána fáze B. Směs AB byla míchána magnetickým míchadlem (250 rpm) do úplného rozpouštění práškových složek, poté byla homogenizována pomocí dispergátoru 3 minuty za konstantních otáček (10000 rpm). Po homogenizaci byla směs zahřáta na teplotu 75 °C. Dále do kádinky byla navážena fáze C a taky zahřáta na teplotu 75 °C. Po zahřátí na požadovanou teplotu směs AB byla pomalu přelita k fázi C, a několik minut směs byla

míchána pomocí magnetického míchadla. Po ochlazení směsi ABC na teplotu cca 50 °C byla přidána fáze D, a veškerá směs se dále homogenizovala pomocí dispergátoru během 10 min se zvýšením otáček v rozsahu 12000–20000 rpm.



Obrázek 21 – Vzorek 2

Vzorek 3 obsahoval 5 druhů přírodních olejů a 3 různé UV filtry – oktyl salicylát, oxybenzon a oxid titaničitý (práškový). Navíc byl zvětšen obsah cetearyl alkoholu pro zvýšení stability. Při přípravě nebyla použita xanthanová guma.

Tabulka 5 - Složení vzorku číslo 3

Složení	Fáze	Procentuální hmotnost [%]	Hmotnost navážky [g]
Jojobový olej	A	2,5	0,50
Mandlový olej		2,0	0,40
Makadamový olej		2	0,40
Olivový olej		1,5	0,30
Kokosový olej		2	0,40
PEG-100 stearát		1	0,20
Oktyl salicylát	B	5	1,00
Oxybenzon		5	1,00
TiO ₂ práškový		10	2,00
Cetearyl alkohol		3,5	0,70
Glycerol		3,5	0,70
Kyselina stearová		1	0,20
Panthenol		1,5	0,30
Superčistá voda	C	59,4	11,88
Propylparaben	D	0,1	0,02

Byla navážena fáze A a zahřáta na teplotu 75 °C. Poté do druhé kádinky byla navážena fáze B a zahřáta na stejnou teplotu 75 °C. Dále do třetí kádinky byla navážena fáze C a zahřáta na teplotu 75 °C. Do další kádinky byla nalitá voda a taky zahřáta

na teplotu 75 °C. Po dosažení požadovaných teplot fáze B byla pomalu přelita k fázi A za konstantního míchání magnetickým míchadlem. Jakmile se směs AB homogenizovala, byla pomalu po kapkách přidána k vodě a míchala se několik minut pomocí magnetického míchadla. Po ochlazení směsi ABC na teplotu cca 50 °C byl přidán propylparaben, a dále se směs homogenizovala pomocí magnetického míchadla během 15 minut (1500 rpm).



Obrázek 22 – Vzorek 3

Vzorek 4 se lišil od ostatních vzorků největším počtem různých UV absorbérů včetně práškového oxidu titaničitého. Tento vzorek také obsahoval přírodní oleje a xanthanovou gumu. Procentuální obsah kyseliny stearové byl zvětšen na 6 hm. %.

Tabulka 6 – Složení vzorku číslo 4

Složení	Fáze	Procentuální hmotnost [%]	Hmotnost navážky [g]
Xantanová guma	A	1	0,2
Superčistá voda		54,5	10,9
Kyselina stearová		6	1,2
PEG-100 stearát	B	3	0,6
Panthenol		3	0,6
Mandlový olej		1	0,2
Oktyl salicylát		3	0,6
Oxybenzon		3	0,6
Benzyl salicylát		7,5	1,5
Glycerol		6	1,2
TiO ₂ práškový	C	5	1,0
Cetearyl alkohol		3	0,6
Jojobový olej		3	0,6
Methylparaben	D	1	0,2

Byla navážena fáze A, dispergována pomocí dispergátoru (12000 rpm) a zahřáta na teplotu 75 °C. Do různých kádinek byly naváženy fáze B a C. Fáze B byla zahřáta

na teplotu 80 °C, po dosažení požadované teploty byla přidána fáze C a směs se míchala pomocí míchadla do úplné homogenizace složek. Poté směs BC byla pomalu po kapkách přelita k fázi A za konstantního míchání. Po ochlazení směsi ABC na teplotu cca 50 °C byl přidán methylparaben. Konečná směs se homogenizována pomocí dispergátoru během 15 minut se zvýšením otáček v rozsahu 12000–20000 rpm.



Obrázek 23 - Vzorek 4

Vzorek 5 byl celkově připraven z přírodních složek. Jako stabilizátor emulze se použil včelí vosk. Tento vzorek byl nejmastnější a prokázal nejmenší stabilitu během provedených testů.

Tabulka 7 - Složení vzorku číslo 5

Složení	Fáze	Procentuální hmotnost [%]	Hmotnost navážky [g]
Včelí vosk	A	5	1,25
Olivový olej		5	1,25
Bambucké máslo		5	1,25
Kokosový olej		10	2,50
Jojobový olej		20	5,00
TiO ₂ práškový	B	5	1,25
Superčistá voda	C	50	12,50

Byla navážena olejová fáze a zahřáta na teplotu 75 °C. Po dosažení požadované teploty k olejové fázi byl přidán oxid titaničitý. Směs se míchala pomocí magnetického míchadla. Současně byla zahřáta směs C na teplotu 75 °C. Po důkladném promíchání byla olejová fáze po kapkách přelita k vodě. Dále se směs homogenizovala pomocí dispergátoru během 10 min se zvýšením otáček v rozsahu 12000–20000 rpm.



Obrázek 24 - Vzorek 5

Všechny odebrané vzorky měly bílé zabarvení, homogenní konzistenci bez přítomnosti hrudek, nemastné (kromě vzorku číslo 5, který je připraven jenom na základě rostlinných olejů).

4.4 Charakterizace použitých surovin

Po chemické stránce oleje, másla a vosky, které byly využity při přípravě vzorků opalovacích krémů, jsou přírodní látky pocházející z rostlin, základní chemickou složkou jsou triglyceridy. Triglyceridy nebo triacylglyceroly jsou tuky, které vznikají spojením glycerolu a mastných kyselin. Využívaly se jako základ pro vytvoření olejové fáze emulze.

Kokosový olej se připravuje ze semen rostliny kokosovník ořechoplodý (*C. nicifera*), majoritní složkou kterého je kyselina laurová. Má zklidňující a hydratující vlastnosti, kvůli velkému množství nasycených kyselin ve svém složení může plnit funkce surfaktantu. Hodnota SPF kokosového oleje leží v mezích 2–8, což závisí na kvalitě samotného oleje.

Avokádový olej je triacylglycerol, který vzniká při drcení dehydratovaného ovoce avokado (*P. gratissima*). Obsahuje vitaminy A a D, zklidňuje pokožku, je antioxidantem a má výborné pronikající schopnosti. Základní složkou jsou triglyceridy kyseliny olejové. Vlastní SPF oleje nabývá hodnot 4–10.

Bambucké máslo se získává z plodů stromu máslovník africký (*Butyrospermum parkii*), většinou obsahuje stearovou a olejovou kyseliny. Využívá se díky svým zklidňujícím a výživným vlastnostem. Je zdrojem antioxidantních látek jako gallocatechin, epigallocatechin. Hodnota SPF leží v mezích 3–6.

Olivový olej se extrahuje z plodů stromu olivovník evropský (*Olea europaea*). Obsahuje olejovou, palmitovou a linolovou kyseliny. Má antioxidantní a zklidňující účinky. SPF oleje nabývá hodnot 4–10.

Mandlový olej je triacylglycerol pocházející z mandle rostliny mandloň obecná (*Prunus amygdalus*). Využívá se jako zklidňující látka, která obsahuje množství mastných kyselin jako olejová, linolová a myristová. Hodnota SPF se rovná 6.

Jojobový olej se připravuje ze semen pouštního keře jojoba kalifornská (*Simmondsia chinensis*). Má regenerační, hydratační a zklidňující účinky. Taký se využívá jako látka zvyšující viskozitu. Hodnota SPF se rovná 4.

Makadamový olej je olej získaný z ořechů rostliny makadámie (*Macadamia ternifolia*), který obsahuje palmitolejovou, olejovou a linolovou kyseliny. Fytosteroly, které taky jsou ve složení makadamového oleje, chrání pokožku, mají regenerační účinky a zmenšují svrbivost a zánět pokožky. Hodnota SPF se rovná 6.

Včelí vosk je vyčištěný vosk z voštin včel medonosných (*Apis mellifera*). Hlavně se využívá jako emulgátor a zahušťovadlo. Taký má zklidňující účinky a přidává příjemnou vůni [34].

PEG-100 stearát nebo polyoxyethylen (100) monostearát je neionický surfaktant a zároveň se využívá jako změkčovadlo. Maximální doporučená koncentrace je 5 hm. %.

Cetearyl alkohol je směs cethylalkoholu a stearylalkoholu. Pomáhá vytvářet a stabilizovat emulze, je konzistentní činidlo a změkčovadlo. Zjemňuje a vyhlazuje pokožku.

Kyselina stearová je směs nasycených vyšších mastných kyselin, která obsahuje hlavně kyselinu stearovou a kyselinu palmitovou. Zahušťuje, ztužuje, zvláčňuje, stabilizuje kosmetické produkty, prodlužuje trvanlivost, zabraňuje oxidaci. Doporučené množství v kosmetických přípravcích 1–5 hm. %.

Polygel CA nebo Carbomer je syntetický karboxyvinylový polymer, který plní funkci stabilizátoru emulze a taky se využívá jako zahušťovadlo. Doporučené množství je 0,1–1,5 hm. %.

Sorbitol je alkoholický cukr, který se využívá v kosmetice jako zahušťovadlo a hydratační činidlo, a taky jako látka, která zlepšuje strukturu kosmetických produktů (krémovost, jemnost). Je bezpečný ve všech koncentračních použití.

Glycerol zvyšuje viskozitu přípravků, hydratuje pokožku, chrání poškozenou, nebo nechráněnou pokožku před škodlivými, nebo nepříjemnými podněty a poskytuje jí tak úlevu. Obvykle se používá v koncentracích 2–5 hm. %.

Xanthan (xanthanová guma) je polysacharid s vysokou molekulovou hmotností, který se vyrábí pomocí fermentace sacharidů kulturou bakterie *Xanthomonas campestris*. Usnadňuje proces emulgace, zvyšuje stálost a prodlužuje trvanlivost kosmetických prostředků, zvyšuje hustotu vodné části kosmetického přípravku. Obvykle se používá v koncentracích 0,5–1 hm. %.

Panthenol je alkoholový analog vitamínu B₅, který má silné hydratační, zjemňující, změkčující (vytváří ochrannou bariéru na povrchu pokožky a zabraňuje tak ztrátě vody) a uklidňující účinky. Používá se taky pro zmírnění erytému a dermatitidy způsobené dlouhým vystavením UV záření. Doporučená koncentrace je 0,5–5 hm. %.

Tocopheryl acetát má hydratační, protizánětlivé a antioxidační účinky. Obvykle se používá v koncentracích 0,01–0,1 hm. %.

Methylparaben nebo methyl ester kyseliny 4-hydroxybenzoové zabraňuje nebo zpomaluje růst bakterií, a tím chrání kosmetický produkt před znehodnocením. Doporučená koncentrace je 0,01–0,3 hm. %. Je často používán v kombinaci s jinými parabeny a typy konzervačních látek (působení je pak proti širšímu spektru mikroorganismů a umožňuje použití nižších koncentrací).

Propylparaben nebo propyl ester kyseliny 4-hydroxybenzoové. Účinky jsou podobné methylparabenu. Doporučená maximální koncentrace 0,14 hm. % při použití samostatně [20].

4.5 Měření pH

Měření pH vzorků bylo provedeno pH metrem S40 SevenMulti (METTLER TOLEDO) při laboratorní teplotě a atmosférickém tlaku. Měření byla provedena třikrát pro každý vzorek včetně komerčního vzorku. Před začátkem samotného měření přístroj byl kalibrován pomocí pufrů. Hodnota pH byla odečtena po ustálení měření (cca 2 minuty). Před začátkem každého měření elektroda byla opláchnuta destilovanou vodou a osušená buničinou podle postupu.

4.6 Měření reologických vlastností

Reologické měření bylo prováděno pomocí rheometru AR-G2 (TA Instruments). Pro vyhodnocení naměřených dat byly použity programy TA Data Analysis a Microsoft Excel. Jako senzor byl využit titanový senzor o průměru 40 mm, který zajišťuje vynikající chemickou odolnost a ochranu proti pravděpodobným mechanickým poškozením povrchu částicemi rozptýleného ve vzorku oxidu titaničitého. Jednotlivé vzorky byly měřeny v geometrickém uspořádání typu *deska-deska*. Měření probíhalo při 25 °C v rozmezí smykových rychlostí 0,01–1000 s⁻¹ v ustáleném modu „Steady-state flow“ – do ustálení při toleranci 5% a počtem následujících bodů v toleranci 3. Měření pro každý vzorek byla prováděna dvakrát.

4.7 Stanovení stability vzorků

Vzorky byly analyzovány pomocí přístroje LUMiSizer po dobu 3 hodiny odstředování při frekvenci 3 000 otáček za minutu. Na základě zjištěných výsledků byl test také opakován pro vzorky po dobu 18 hodin při stejném experimentálním nastavení. Pro oba testy byly použity polyakrylátové kyvety s optickou dráhou 2 mm.

4.8 Stanovení stability vzorků v důsledku změny teplot uchování

Cykly změny teplot uchovávání přípravků jsou zrychlené testy, které jsou částí stabilitní studie prováděné za extrémních skladovacích podmínek za účelem urychlení chemického rozkladu nebo fyzikální změny kosmetického produktu. Data ze zrychlených testů a testů v přechodných podmínkách se mohou použít k výběru vhodné technologie konečného složení přípravku a pro stanovení skladovacích podmínek. Lze je také použít k ověření stability při krátkodobém skladování přípravku mimo navržené podmínky (například při přepravě). V ČR se zkoušky provádějí podle metodických pokynů SÚKL (REG-49, REG 51), které jsou českou verzí direktivy 75/318/EEC: *Stability tests on active ingredients and finished products*.

Tato metoda stanovení stability se běžně používá pro testování jak kosmetických, tak i léčivých přípravků, a proto bylo rozhodnuto realizovat ji na vzorcích.

Zkoušky byly provedeny následujícím způsobem: do stejných plastových zkumavek bylo nadávkováno menší množství vzorků, které na začátku byly umístěny do laboratorní sušárny při teplotě 45 °C po dobu 7 dní, dále následně do ledničky při teplotě 10 °C na dobu 7 dní. Poté vzorky staly 7 dní při laboratorní teplotě. Vyhodnocení stability bylo provedeno vizuálně podle vnějších změn vzorků.

4.9 Stanovení kvality vzorků hodnocením respondentů

Byl proveden dotazníkový průzkum vzorků, který zúčastnilo 9 respondentů. Cílem průzkumu bylo zhodnotit vizuální a taktilní vlastnosti vzorků na základě hodnocení potenciálních spotřebitelů. Dotazovaný vyzkoušel každý vzorek a odpovídal na blok otázek týkajících se každého vzorku zvlášť. Na konci ankety bylo nabídnuto vybrat nejlepší vzorek z hlediska respondenta. Výsledky hodnocení byly zpracovány pomocí programu Microsoft Excel.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Měření pH vzorků

pH lidské kůže se pohybuje v rozmezí od 4,5 do 6,0. Ve srovnání s normálním fyziologickým pH je tedy mírně kyselé. pH kosmetických prostředků pro normální pokožku musí odpovídat střední hodnotě pH pokožky, a to 5–5,5 [35]. Proto v rámci vyhodnocení výsledků bylo nezbytné stanovení pH připravených vzorků a jednoho komerčního vzorku. Průměrné naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 8). Měření byla opakována třikrát pro každý vzorek.

Tabulka 8 – Naměřené hodnoty pH vzorků

	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5	Komerční vzorek
pH	6,4	6,5	6,1	5,7	4,5	4,7

Jak je vidět, žádný z připravených vzorků nemá požadované pH. Vzorky 1, 2 a 3 jsou zásaditější, což je možný upravit přidavkem kyseliny citronové, askorbové nebo salicylové. Kyseliny citronová a askorbová navíc plní funkce konzervantů. Nicméně nejbližší k požadované hodnotě je pH vzorku číslo 4, hodnotu pH kterého je možné upravit stejným způsobem. Kyselé pH vzorků číslo 5 je možné vysvětlit přítomností velkého množství přírodních olejů, které obsahují ve svém složení nasycené a nenasycené mastné kyseliny. pH komerčního vzorku taky mělo pH kyslejší, než je požadovaný pH kosmetických prostředků.

5.2 Měření reologických vlastností

Výsledkem měření vzorků pomocí rheometru AR-G2 jsou tokové křivky, což je závislost dynamické viskozity η na smykové rychlosti $\dot{\gamma}$. Cílem proměření závislosti pro vzorky bylo porovnání obdržených charakteristik u připravených vzorků s naměřenými charakteristikami u komerčního přípravku, a ověření podobnosti jejich mechanických vlastností.

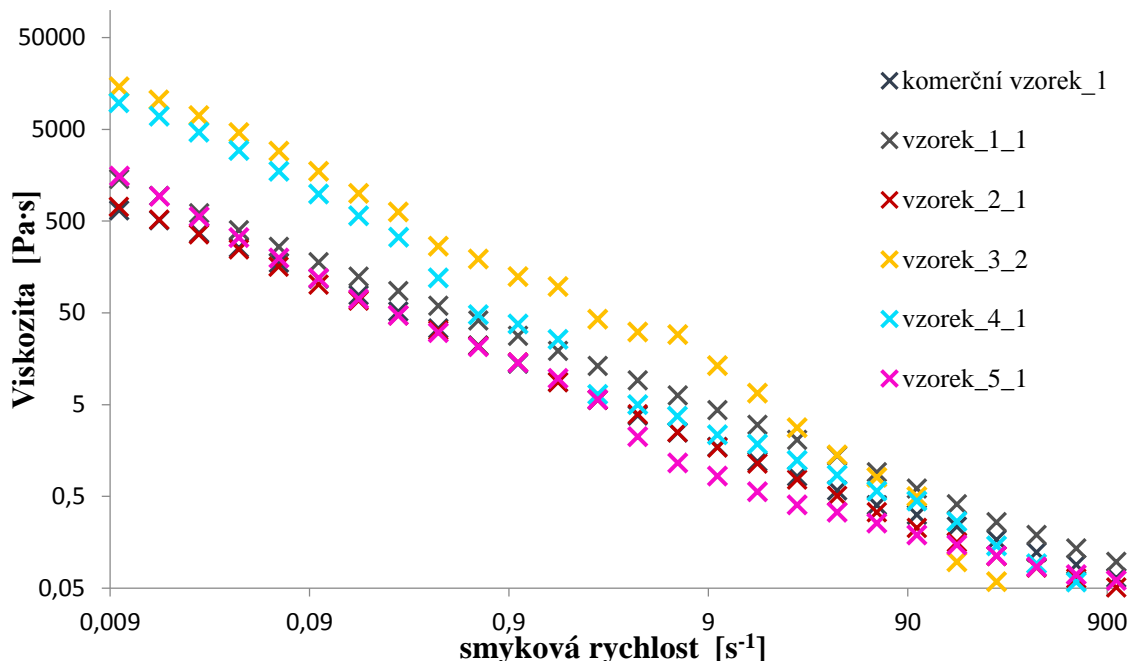
Pro všechny vzorky dynamická viskozita klesá se zvyšující se rychlostí smykové deformace, což je charakteristické pro pseudoplastické chování tekutin. Pseudoplastické tekutiny jsou řidnoucí tekutiny, které tečou už při malém mechanickém namáhání. S rostoucí smykovou rychlostí se částice v tekutině orientují ve směru pohybu. Takové tekutiny patří k newtonovským kapalinám, což znamená, že pro ně neplatí Newtonova rovnice:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

Dále na obrázku (Obrázek 25) jsou uvedeny tokové křivky všech vzorků. Je vidět, že všechny vzorky vykazují stejný trend, což je možné vysvětlit podobnou strukturou zesíťování, která byla zajištěna využitím stejných zahušťovadel a emulgátorů při přípravě vzorků. Nejvyšší hodnoty viskozity mají vzorky číslo 3 a 4. Nejnižší hodnotu viskozity v závislosti na smykové rychlosti sice vykazoval Vzorek 5, ovšem tyto hodnoty nelze brát v potaz, jelikož se jednalo o nestabilní vzorek, který se v průběhu měření oddělil.

Porovnáním složení jednotlivých vzorků, je možné předpokládat, že největší vliv na viskozitu vzorků měla koncentrace cetearyl alkoholu (u vzorku č. 3 je 3,5 hm. %

v porovnání se vzorkem č. 4, kde obsah cetearyl alkoholu je 3 hm. % při vyšším obsahu PEG-100 stearátu a kyseliny stearové). Taký při stejném procentuálním obsahu kyseliny stearové, PEG-100 stearátu a cetearyl alkoholu vyšší viskozitu má vzorek s větším procentuálním obsahem Xanthanové gumy (porovnání vzorků č. 1 a 3). Nejvíce podobnou komerčnímu vzorku závislost má vzorek číslo 2.



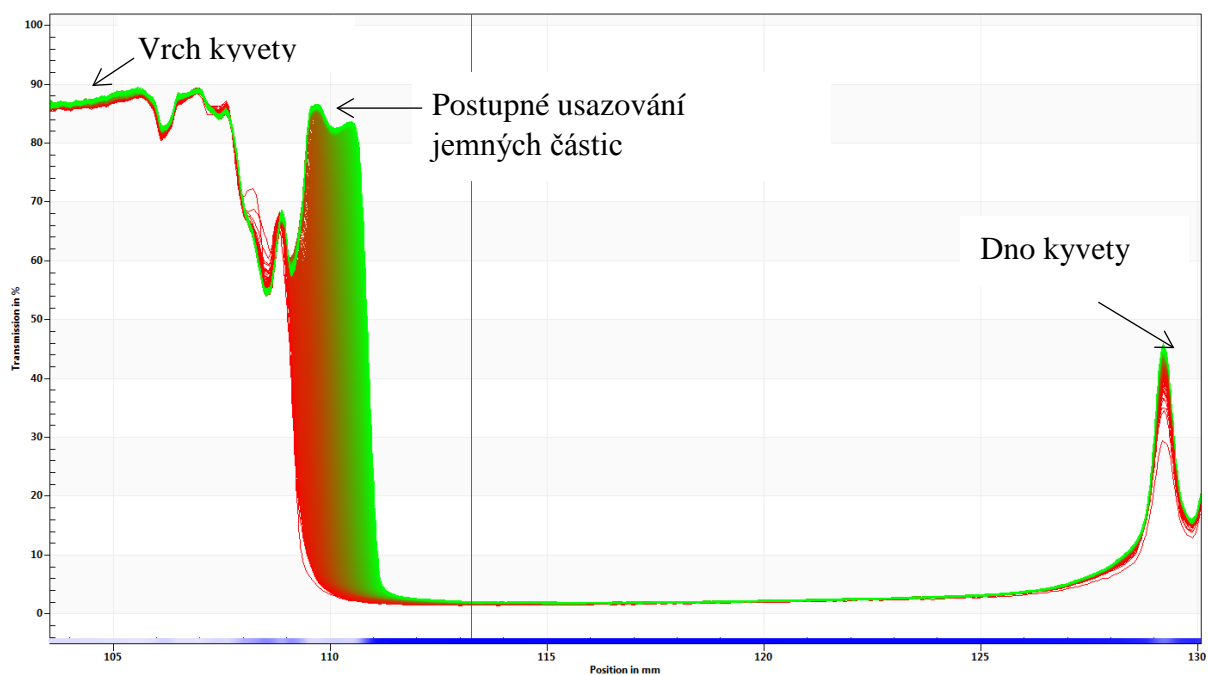
Obrázek 25 – Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti

Rozdíly v hodnotách dynamické viskozity jsou poměrně malé v porovnání laboratorně připravených opalovacích krémů s komerčními vzorky. Lze tedy tvrdit, že tímto způsobem přípravy, zvolenými surovinami a jejich procentuálním složením lze připravit vzorky srovnatelné s komerčními, alespoň tedy z hlediska viskozity.

5.3 Stanovení stability vzorků

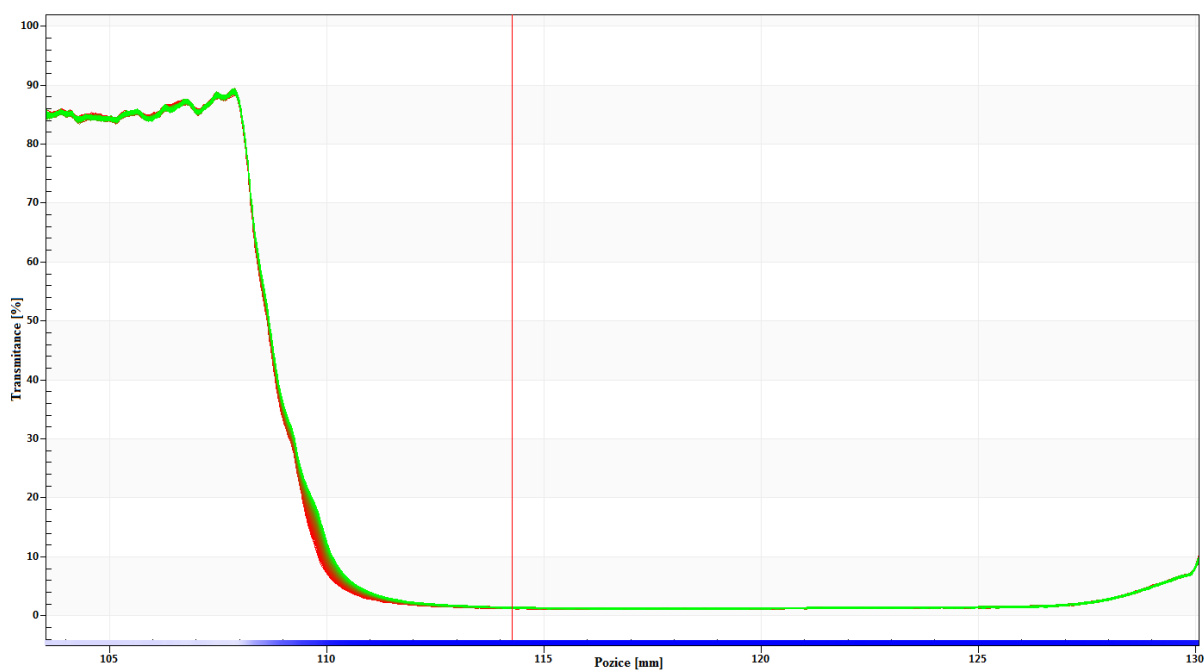
Byly provedeny dva testy stability pomocí disperzního analyzátoru LUMiSizer. První test trval 3 hodiny při frekvenci 3 000 otáček za minutu a teplotě 25 °C. Pro oba testy byly použity polyakrylatové kyvety s optickou dráhou 2 mm.

Vzorky, které se jevily při tomto testu jako stabilní (nedocházelo ke změně transmitančních profilů s časem), byly dále podrobeny zátěžovému testu, který trval 18 hodin. U vzorku č. 2 vznikla krémová vrstva na povrchu, což ukazuje na nestabilitu, a proto nebylo nutné provádět další test. U vzorku č. 5 bylo pozorováno oddělení olejové a vodné fáze, což odpovídá píku na grafu v poloze zhruba 108 mm. Tento vzorek tedy dále nebyl analyzován.



Obrázek 26 – Transmittanční profil pro vzorek číslo 5 (nestabilní vzorek)

Po provedení dalšího 18-hodinového testu k žádnému oddělení fáze nedošlo jen u vzorku číslo 4. Z transmittančního profilu (Obrázek 27) je vidět, že během analýzy nevznikly píky, a proto lze vzorek považovat za stabilní.

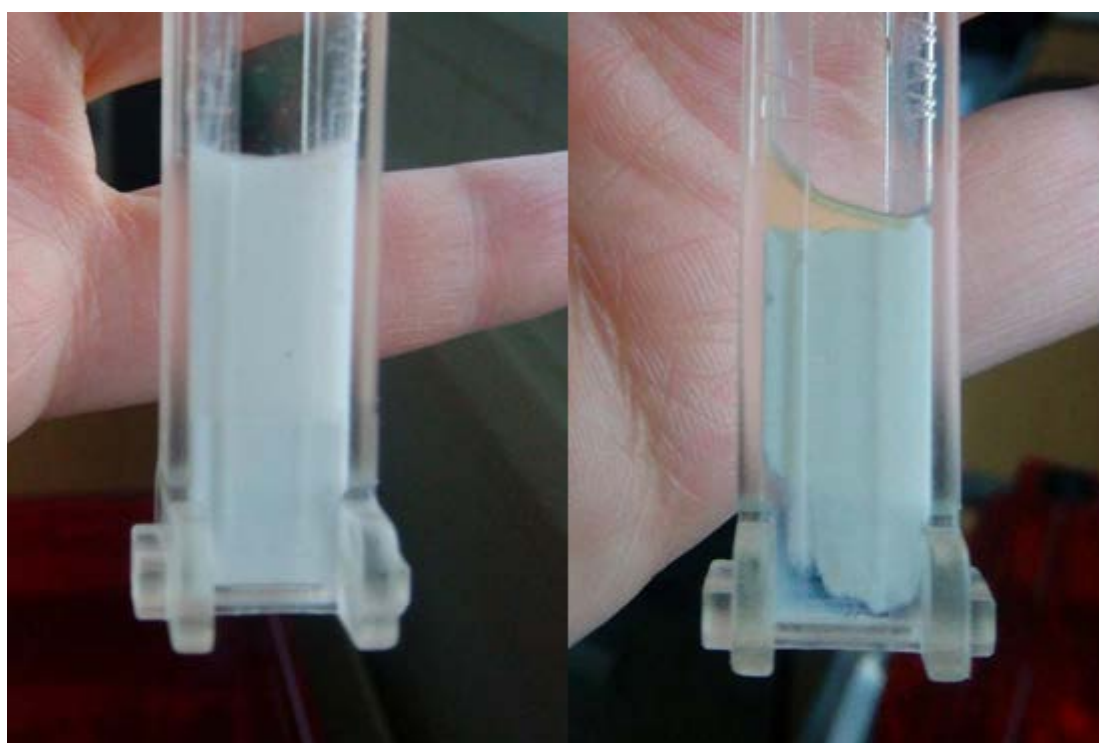


Obrázek 27 – Transmittanční profil pro vzorek číslo 4 pro 18-hodinový test.

Tabulka 9 – Popis změn vzniklých u vzorků po provedení gravitačních testů

Číslo vzorku	3 hodinový test	18 hodinový zátěžový test
1	beze změn	vznik krémové vrstvy
2	vznik krémové vrstvy	–
3	beze změn	vznik krémové vrstvy
4	beze změn	beze změn
5	oddělení olejové fáze	–

Porovnáním závislosti pro každý vzorek můžeme říct, že největší stabilitu vykazuje vzorek číslo 4, který po tříhodinovém a 18-hodinovém testech neprokázal žádné změny, což ukazuje na dlouhodobou stabilitu. Vzorky číslo 1 a 3 taky můžeme zařadit mezi stabilními, protože po provedení tříhodinového testu zůstaly beze změn. Vzorky 2 a 5 nejsou stabilní kvůli tomu, že se rozdělily už po provedení tříhodinového testu, což bylo možné zhodnotit i vizuálně. (Obrázek 28)



Obrázek 28 – Vzorky 2 a 5 po tříhodinovém testu stability

Ostatní transmitanční profily jednotlivých vzorků jsou uvedeny v kapitole Přílohy.

5.4 Stanovení stability vzorků v důsledku změny teplot uchování

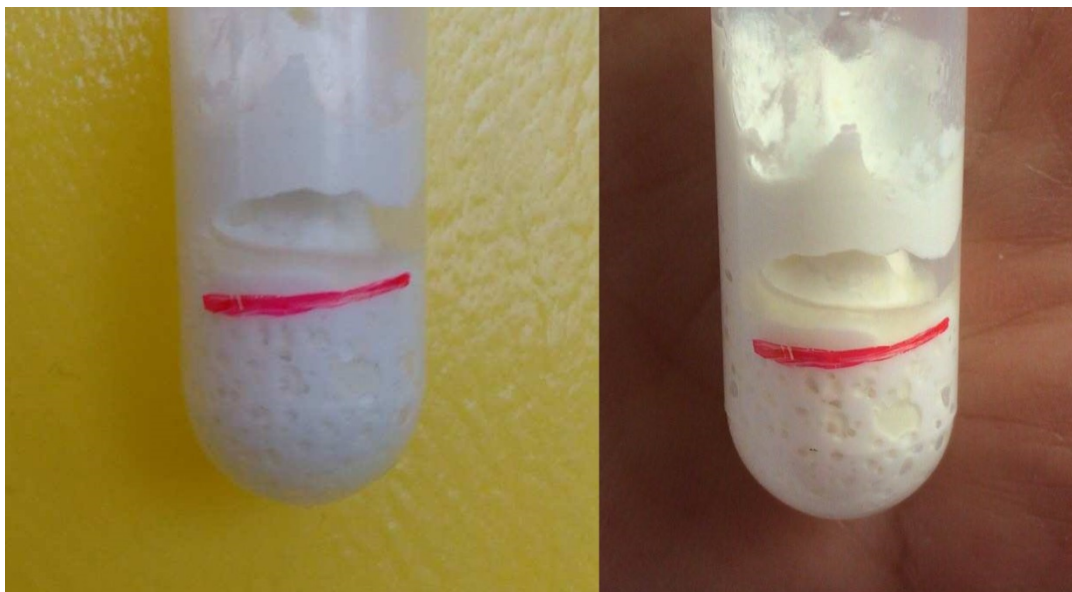
Jak již bylo zmíněno, vzorky podléhaly změnám teplot a sledovala se stabilita podle vizuálního vyhodnocení. Výsledky testu jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 9).

Tabulka 10 – Výsledky teplotního testu stability

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Popis změn
1	45	beze změny
	10	beze změny
	25	beze změny
2	45	beze změny
	10	beze změny
	25	beze změny
3	45	oddělení fáze
	10	oddělení fáze
	25	oddělení fáze
4	45	beze změny
	10	beze změny
	25	beze změny
5	45	oddělení fáze
	10	oddělení fáze
	25	oddělení fáze
komerční vzorek	45	beze změny
	10	beze změny
	25	beze změny

Po proběhnutí prvního testu u vzorků číslo 3 a 5 došlo k oddělení jednotlivých fází a vzniku olejových kapiček v celém objemu přípravku a taky olejové vrstvy na povrchu (Obrázek 29). Rozměry kapek a tloušťka olejové vrstvy se po druhém a třetím cyklu zvětšily. Tyto vzorky můžeme označit jako nejméně stabilní. U ostatních vzorků žádné viditelné změny nebyly pozorovány.

Po skončení druhého a třetího cyklu k dalším změnám nedošlo.



Obrázek 29 – Rozdělení fází u vzorku číslo 3

U komerčního vzorku po provedení prvního teplotního cyklu vznikly malé olejové kapky, které se s časem neměnily, což teoreticky může být spojeno se špatným nadávkováním vzorku do nádoby, ale před začátkem provedení zkoušek kapky nebyly pozorovány.



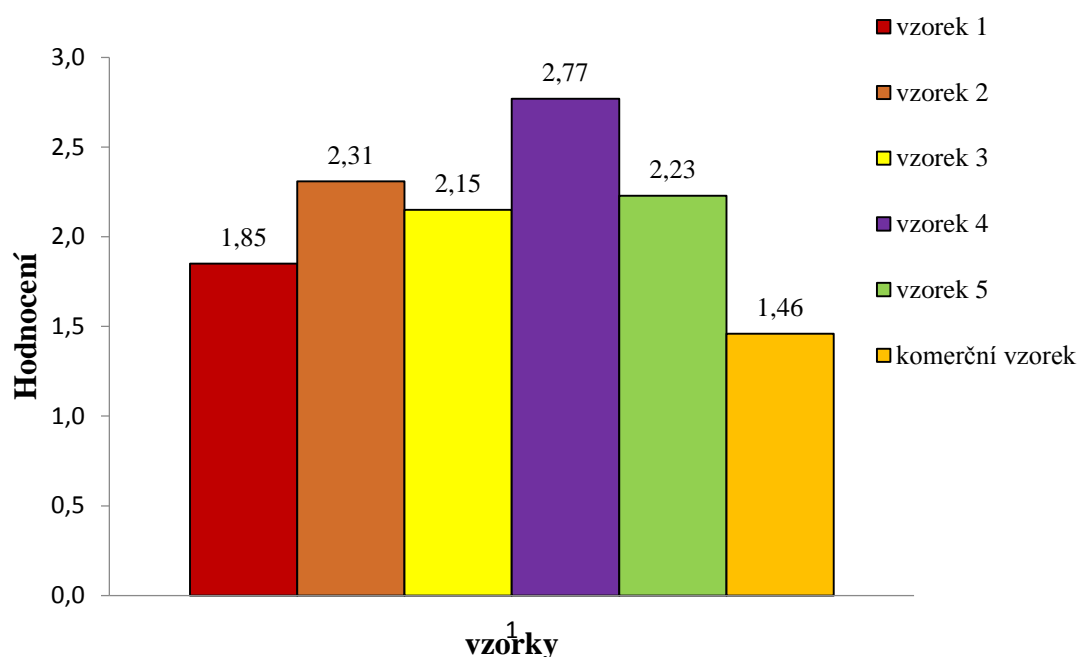
Obrázek 30 – Komerční vzorek po provedení prvního cyklu teplotního testu

5.5 Korelace stabilitních testů, provedených teplotní a gravitační metodami

Stabilita emulzí představuje komplexní problematiku, která je ovlivňována celou řadou faktorů. Jak již bylo zmíněno v teoretické části, fyzikální nestabilita emulze prochází několika stadii: krémování, agregace, flokulace a koalescence. Procesy krémování a agregace jsou reverzibilní. Zpravidla ještě nedochází ke změně velikosti částic vnitřní fáze. V dalších fázích jednotlivé částice postupně splývají, zvětšují se a při úplném zhroucení elektrostatické a mechanické bariéry nastává oddělování fází (vylučuje se volný olej). Tento jev byl pozorován u Vzorku 5. Vyloučení olejové fáze bylo vidět po provedení prvního teplotního testu při zvýšené teplotě. Nestabilitu tohoto vzorku potvrdila i analýza pomocí disperzního analyzátoru. Teplota, světlo a přítomnost kyslíku zvyšují pohotovost k oxidativním procesům. K souboru jakostních změn emulze, které negativně ovlivňují stabilitu, patří lipoperoxidace, což vlastně je proces degradace nenasycených olejů. Vzorek 3, který se objevil jako nestabilní během teplotních zkoušek, obsahoval hodně přírodních olejů bohatých na nenasycené mastné kyseliny, čím vlastně může být vysvětlena jeho náchylnost k teplotní nestabilitě. Vzorek 2, který prokázal nestabilitu v důsledku 3-hodinového centrifugačního testu, neobsahoval přírodní oleje, a navíc obsahoval DL- α -tocopherol, který má antioxidační účinky, a proto tento vzorek neprokázal nestabilitu v důsledku teplotních změn. Vliv gravitace značně urychluje procesy krémování a agregace. Je možné, že by se tyto procesy objevily při větším počtu provedení teplotních cyklů u stejných vzorků, jako ukázala gravitační analýza.

5.6 Stanovení kvality vzorků hodnocením respondentů

V rámci této metody stanovení kvality vzorků byly hodnoceny charakteristiky, jakožto zabarvení, vůně, textura, nanášení a vstřebávání přípravků. Respondentům bylo navrženo zhodnotit vzorky metodou známkování (jako nejlepší známka se považovala 1, nejhorší – 5). Podle hodnocení respondentů nejlepší zápach má komerční vzorek. Jeho střední hodnocení je 1,67. Nejhorší zápach má vzorek číslo 4. Je nutné zaznamenat, že při přípravě vzorků se žádné vonné látky nepřidávaly. Jediná ze složek, která by mohla pozitivně ovlivnit vůni finálního produktu je kokosový olej, který obsahovaly vzorky číslo 1, 3 a 5.



Obrázek 31 – Hodnocení zápachu vzorků

Nejlepší texturu podle dotazníku mají vzorek číslo 4 a komerční vzorek, které dostaly hodnocení 1,54 a 1,31. Nejhorší textura je u vzorku číslo 2, jehož hodnocení je 2,54.

Respondenti označili komerční vzorek jako vzorek s nejlepším nanášením (1,31). Bylo pozitivně hodnoceno nanášení vzorků číslo 1 a 5, které dostaly hodnocení 1,54. Z hlediska nanášení byl nejhůře hodnocen vzorek číslo 2.

Podle názoru dotazovaných se nejlépe vstřebával vzorek číslo 1 a komerční vzorek (1,54 a 1,46). Také vysoké hodnocení dostaly vzorky číslo 4 a 5 (1,62 a 1,69). Nejhůř se vstřebával vzorek číslo 2.

Nejpříjemnější pocit zůstává po nanášení vzorku číslo 1 (1,33), taky příjemný pocit nechávají vzorky číslo 4 a 5, které dostaly hodnocení 1,44. Je zajímavé, že komerční vzorek při popisu této vlastnosti nedostal nejvyšší hodnocení.

56 % respondentů považuje vzorek číslo 1 za nejlepší, 22 % označily jako nejlepší vzorek číslo 4, 11 % vybraly vzorek číslo 2, a další 11 % zvolily vzorek číslo 5.

Ostatní diagramy vyhodnocení vzorků a příklad vypracovaného dotazníku jsou uváděny v příloze.

6 ZÁVĚR

Hlavním cílem předložené bakalářské práce bylo optimalizovat přípravu laboratorních opalovacích krémů s příměsí aktivních látek (především oxidu titaničitého) a stanovení jejich stability vybranými metodami. Pro práci byl zvolen typ emulze olej ve vodě, který z ekonomického hlediska je levnější kvůli většímu obsahu vody. Při optimalizaci postupu přípravy bylo nachystáno 45 vzorků, ze kterých 5 vzorků, které splňovaly naše požadavky a jeden komerční vzorek (referenční vzorek) byly dále podrobeny stabilitním testům. Připravené vzorky se tedy lišily typem použitých složek, jejich procentuálním obsahem, a hlavně množstvím UV absorbérů. K charakterizaci emulzí byly použity následující metody: měření pH, reologická analýza, stanovení stability vzorků pomocí analytické odstředivky a teplotních testů stability. Kvalita připravených emulzí byla hodnocena respondenty na základě vypracovaného dotazníku.

Reologická analýza je velice rozšířená metoda pro studium disperzních systémů, která je poměrně rychlá a navíc nezbytná pro správnou charakterizaci a návrh zpracovatelského procesu zkoumaného výrobku. Touto metodou byly studovány tokové vlastnosti připravených vzorků. Všechny přípravky včetně komerčního vykazovaly pseudoplastické chování, přičemž rozdíly v hodnotách dynamické viskozity byly poměrně malé v porovnání s komerčním vzorkem. Dále bylo stanoveno, že největší vliv na viskozitu vzorků měla koncentrace cetearyl alkoholu.

Změření hodnot pH ukázalo, že některé z připravených vzorků měly hodnotu pH větší než je doporučeno pro kosmetické krémy, což by bylo možné řešit přidáním vhodného pufru jako například citráty (soli kyseliny citronové).

V rámci stanovení stability vzorků pomocí disperzního analyzátoru LUMiSizer byly provedeny dva testy. Vzorky, u kterých nedošlo ke změnám transmitančních profilů s časem (3 hodinový test), byly dále podrobeny 18 hodinovému zátěžovému testu. Pozitivní výsledky prokázal jenom jeden vzorek (4), u kterého nevznikly žádné projevy destabilizace emulze.

Dalším způsobem stanovení stability byla aplikace teplotních testů, během kterých vzorky podléhaly změnám teplot a byla sledována stabilita podle vizuálního vyhodnocení. U dvou vzorků bylo pozorováno rozdělení olejové a vodné fáze. Možnou příčinou by mohla být částečná krystalizace olejové fáze, která může způsobit destabilizaci emulze.

Organoleptické vlastnosti kosmetických výrobků ovlivňují především kvalitu, které si všimají uživatelé. Základní organoleptické vlastnosti byly hodnoceny na základě dotazníku, který vyplnili respondenti při současném testování přípravků.

Správně zvolený poměr použitých látek a postup přípravy mají značný vliv na další chování emulze. Stabilitu emulzí je možné částečně zajistit při samotném procesu přípravy, kde hraje velkou roli volba působící deformace – rychlosti otáček při homogenizaci. Klíčovou roli při přípravě emulzí hraje výběr vhodného emulgátoru a výpočet jeho postačujícího množství, což ve větší míře zajišťuje stabilitu systému.

Kombinace uvedených metod umožňuje charakterizovat emulze a jejich chování v širokém rozsahu. Spojení těchto metod usnadnilo a pomohlo pochopit procesy, které se v emulzních systémech vyskytují. Na základě použitých metod je možná charakterizace

emulzních systémů, což je v dnešní době důležité při výrobě nejen kosmetických, ale také farmaceutických a potravinářských přípravků.

7 SEZNAM POUŽITÝCH LITERÁRNÍ ZDROJŮ

- [1] WHIFFEN, D. H. *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units*. 1979 ed. / . New York: Pergamon Press, 1979. ISBN 0080223869.
- [2] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 9788024416694.
- [3] NIELLOUD, Françoise a Gilberte. MARTI-MESTRES. *Pharmaceutical emulsions and suspensions*. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000. ISBN 0824703049.
- [4] BAREL, A. O., Marc PAYE a Howard I. MAIBACH. *Handbook of cosmetic science and technology*. Third edition. New York: Marcel Dekker, c2001. ISBN 0824702921.
- [5] TADROS, Tharwat F. *Emulsion science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, c2009. ISBN 3527325255.
- [6] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 9788070806753.
- [7] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2010. ISBN 9788070807453.
- [8] *Metal Oxide Nanoparticles Part 2 (Nanotechnology)*. What-when-how In Depth Tutorials and Information. The-Crankshaft Publishing, 2017.
- [9] *Metal Cleaning - Surfactant - 3*. MISUMI Technical Tutorial . Japan: MISUMI Corporation, 2016
- [10] *Emulsions: Preparation and Stabilization*. The Pharmaceutics and Compounding Laboratory. UNC Eshelman School of Pharmacy: Morton Publishing Company, 2017
- [11] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii: výkladový slovník*. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005.
- [12] MYERS, Drew. *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: J. Wiley, c2006. ISBN 0471680249.
- [13] *Číslo kyselosti*. [Http://www.lekopis.cz/](http://www.lekopis.cz/). Praha: Grada, 2003
- [14] *Číslo zmýdelnění*. [Http://www.lekopis.cz/](http://www.lekopis.cz/). Praha: Grada,
- [15] NIELLOUD, Françoise. a Gilberte. MARTI-MESTRES. *Pharmaceutical emulsions and suspensions*. New York: Marcel Dekker, 2000. ISBN 0824703049.
- [16] MCCLEMENTS, David Julian. *Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2007, 47(7), 611-649 DOI: 10.1080/10408390701289292.
- [17] TADROS, Tharwat F. *Emulsion formation and stability*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. Topics in colloid and interface science. ISBN 3527319913.
- [18] DAYAN, Nava. *Handbook of formulating dermal applications: a definitive practical guide*. Beverly, Massachusetts: Scrivener Publishing: John Wiley, 2017. ISBN 9781119363620.
- [19] *International cosmetic ingredient dictionary and handbook*. 16th edition. Washington, DC: Personal Care Products Council, 2016. ISBN 1882621557.

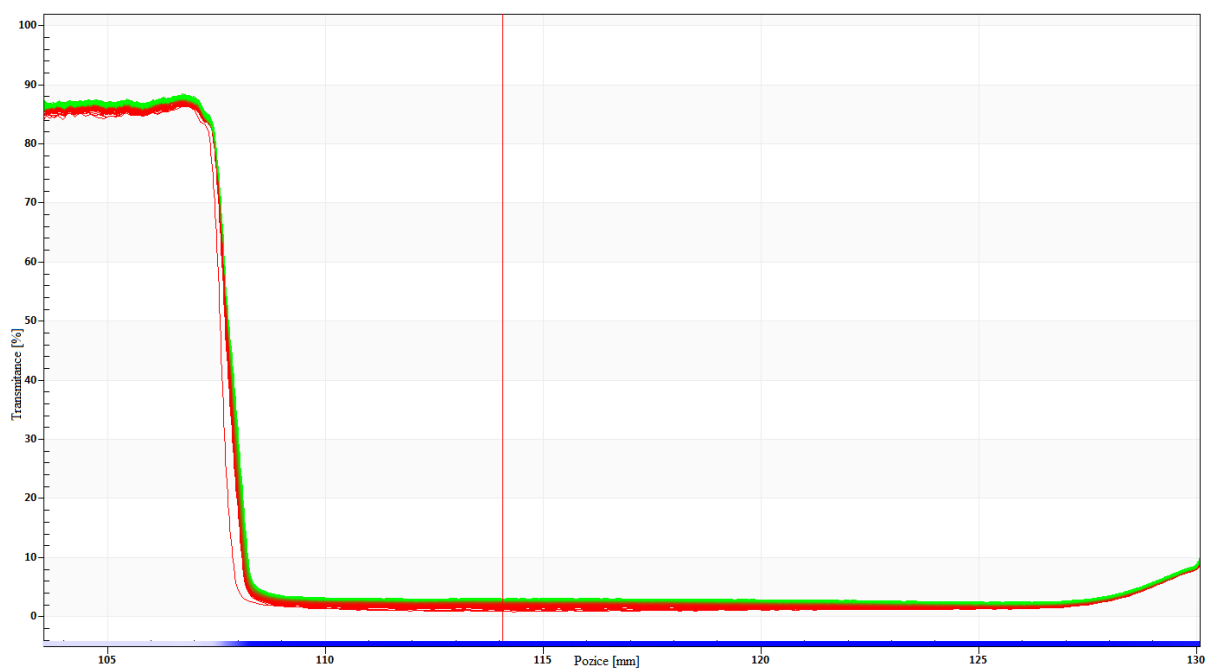
- [20] ED. BY J.B. WILKINSON a R.J. MOORE. *Harry's cosmeticology*. 7th ed. New York: Chemical publishing, 1982. ISBN 9780820602950.
- [21] EDITED BY ANDRÉ O. BAREL, Marc PAYE a HOWARD I. MAIBACH. *Handbook of Cosmetic Science and Technology*, Fourth Edition. 4th ed. Hoboken: Taylor and Francis, 2014. ISBN 9781842145654.
- [22] MANAIA, Eloísa Berbel, Renata Cristina Kiatkoski KAMINSKI, Marcos Antonio CORRÊA a Leila Aparecida CHIAVACCI. *Inorganic UV filters*. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2013, 49(2), 201-209. DOI: 10.1590/S1984-82502013000200002.
- [23] БАШУРА, А.Г., Н.П. ПОЛОВКО а Е.В. ГЛАДУХ. *Технология косметических и парфюмерных средств: Учебное пособие для студентов фармац. спец. высш. учеб. заведений*. 1. Харьков: Издательство НФАУ: Золотые страницы, 2002. ISBN 966-8032-18-7.
- [24] *Temperature Cycle Testing of Silicone Emulsion Stability*. MMS Conferencing Suite. 420, 28 Old Brompton Road South Kensington, London SW7 3SS: MMS Conferencing & Events, 2007
- [25] SMAOUI, Slim, Hajer BEN HLIMA, Ines BEN CHOBBA a Adel KADRI. *Development and stability studies of sunscreen cream formulations containing three photo-protective filters*. Arabian Journal of Chemistry. 2017, 10(1), S1216-S1222. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.02.020.
- [26] ALVARADO, Vladimir, Xiuyu WANG a Mehrnoosh MORADI. *Stability Proxies for Water-in-Oil Emulsions and Implications in Aqueous-based Enhanced Oil Recovery*. Energies. 2011, 4(7), 1058-1086. ISSN 1996-1073.
- [27] WALTERS, Kenneth A. a Michael S. ROBERTS. *Dermatologic, cosmeceutic, and cosmetic development: therapeutic and novel approaches*. New York: Informa Healthcare, c2008. ISBN 0849375894.
- [28] MAHMOOD, Tariq a Naveed AKHTAR. *Stability of a Cosmetic Multiple Emulsion Loaded with Green Tea Extract*. The Scientific World Journal. 2013, 2013(1), 1-7. DOI: 10.1155/2013/153695
- [29] DEMEULE, Barthélemy, Steven MESSICK, Steven J. SHIRE a Jun LIU. *Characterization of Particles in Protein Solutions: Reaching the Limits of Current Technologies*. The AAPS Journal. 2010, 12(4), 708-715. DOI: 10.1208/s12248-010-9233-x.
- [30] *Charakterizace disperzních soustav pomocí analytické odstředivky*. ChemPoint. Brno 12: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [31] MASMOUDI, Houda, Philippe PICCERELLE, Yveline LE DRÉAU a Jacky KISTER. *A Rheological Method to Evaluate the Physical Stability of Highly Viscous Pharmaceutical Oil-in-Water Emulsions*. Pharmaceutical Research. 2006, 23(8), 1937-1947. DOI: 10.1007/s11095-006-9038-x.
- [32] ESTANQUEIRO, Marilene, Jaime CONCEIÇÃO, Maria Helena AMARAL, Delfim SANTOS, João Baptista SILVA a José Manuel Sousa LOBO. *Characterization and stability studies of emulsion systems containing pumice*. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2014, 50(2), 361-369. DOI: 10.1590/S1984-82502014000200016.

- [33] *A new way to characterize stability and performance of cosmetic emulsions and suspensions*. Dispersion Technology Inc . USA: Dispersion Technology, 2013.
- [34] O'LENICK, Anthony J. *Oils of nature*. Carol Stream, IL: Allured, c2008. ISBN 9781932633344.
- [35] LAMBERS, H., S. PIESSENS, A. BLOEM, H. PRONK a P. FINKEL. *Natural skin surface pH is on average below 5, which is beneficial for its resident flora*. International Journal of Cosmetic Science. 2006, 28(5), 359-370
DOI: 10.1111/j.1467-2494.2006.00344.x.
- [36] [Http://www.lumisizer.com](http://www.lumisizer.com). Justus-von-Liebig-Str. 3 12489 Berlin Deutschland: LUM, 2017

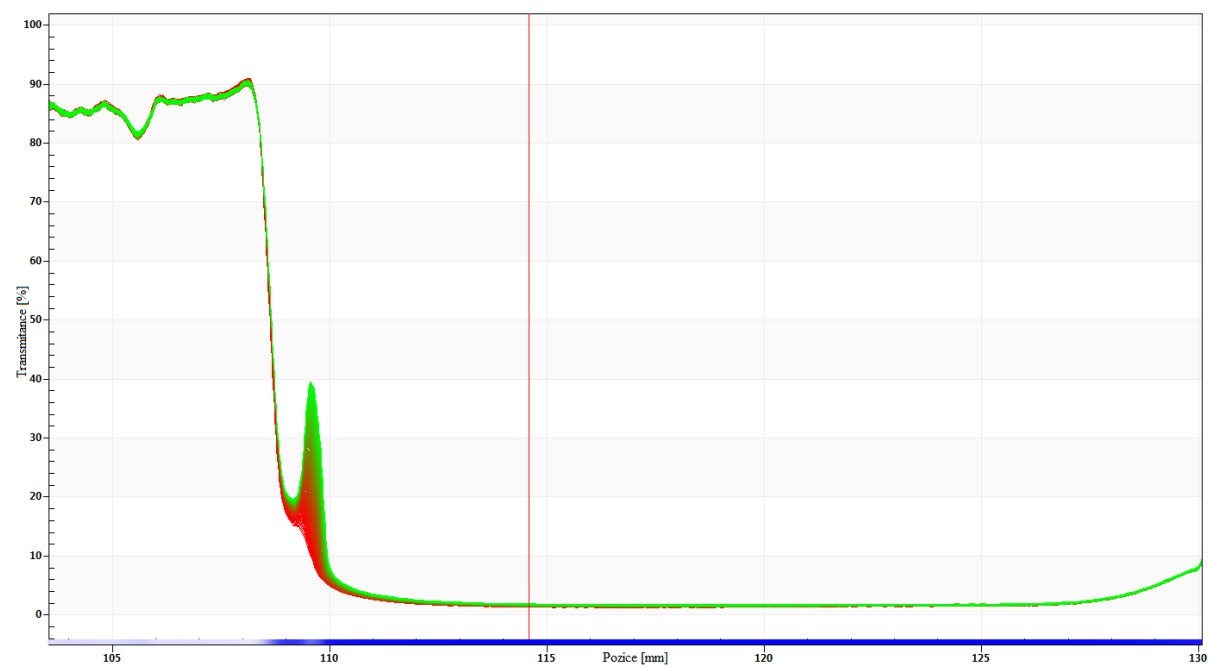
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

O/V	emulze typu olej ve vodě
V/O	emulze typu voda v oleji
V/O/V	emulze typu voda v oleji ve vodě
O/V/O	emulze typu olej ve vodě v oleji
CMC	kritická micelární koncentrace
HLB	hydrofilně lipofilní rovnováha
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
PAL	povrchově aktivní látky
UVA	ultrafialové záření o vlnové délce 400-315 nm
UVB	ultrafialové záření o vlnové délce 315-280 nm
UVC	ultrafialové záření o vlnové délce 280-100 nm
IČ	infračervené záření
COLIPA	Evropská asociace kosmetického průmyslu
rpm	revolutions per minute – otáčky za minutu

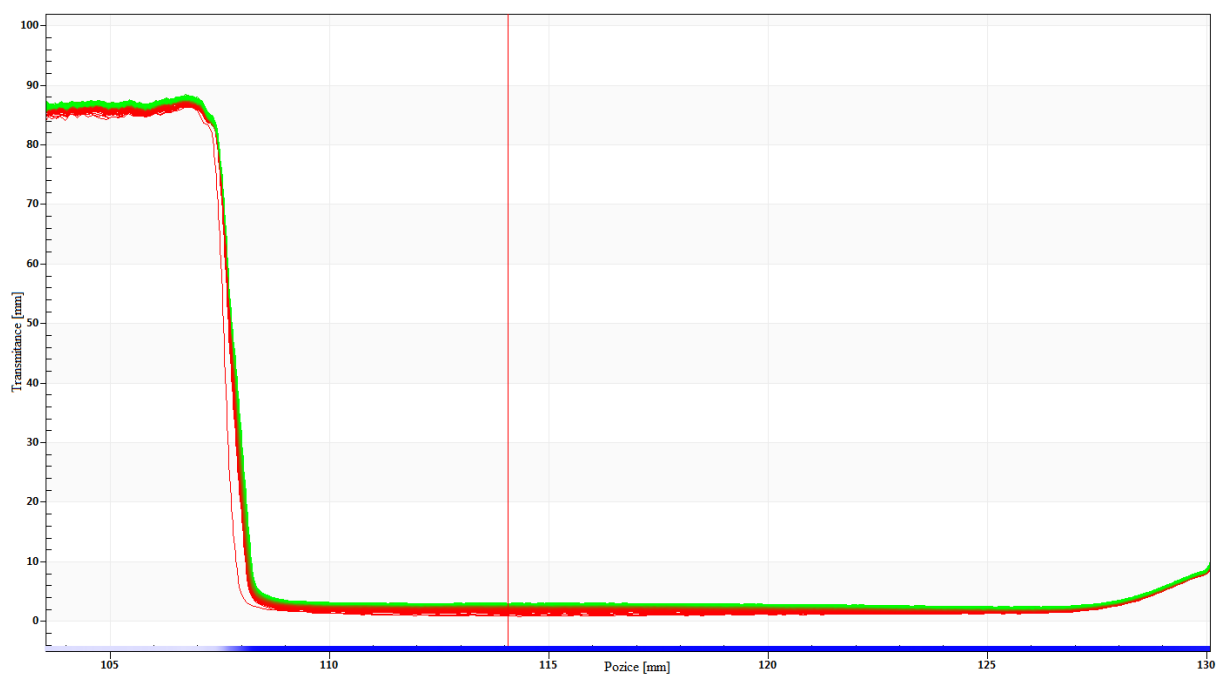
9 PŘÍLOHY



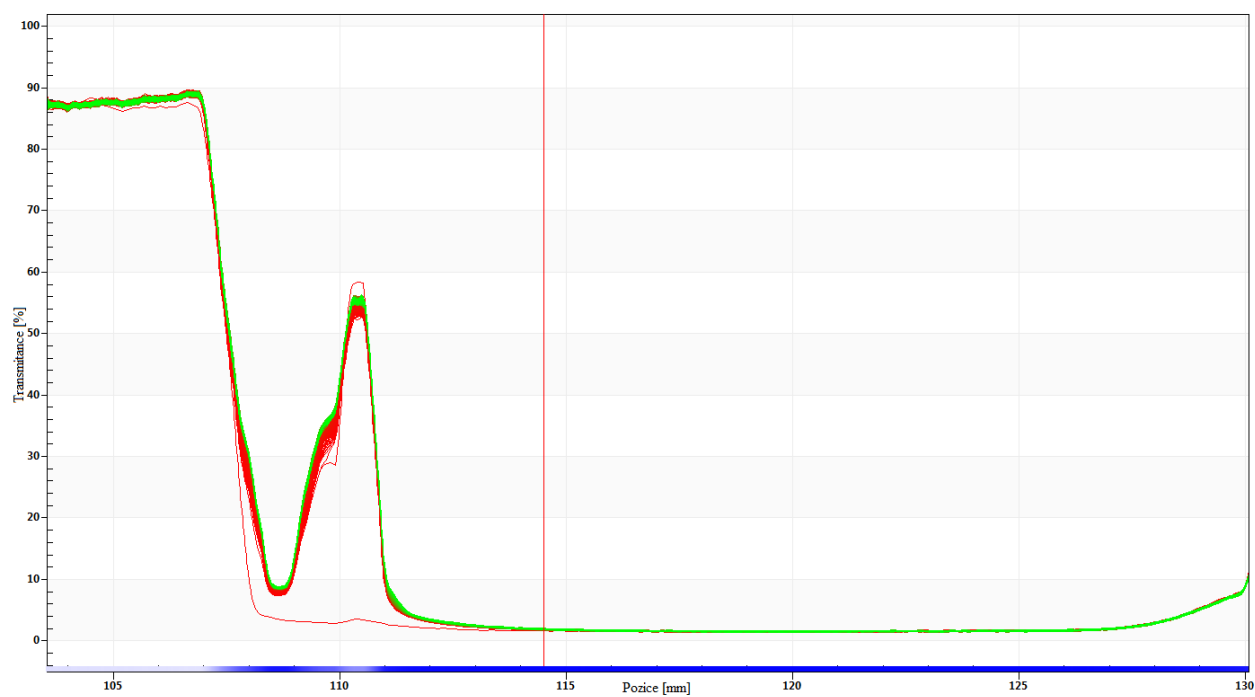
Příloha 1 – Transmittanční profil pro vzorek číslo 1 (3-hodinový test)



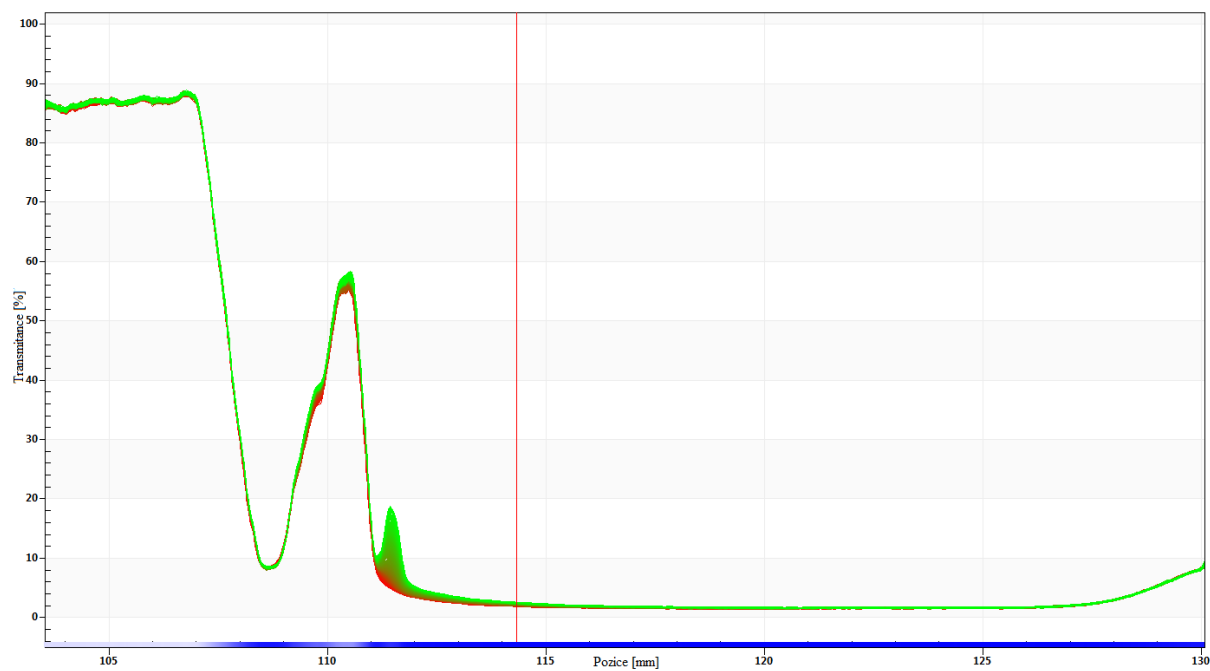
Příloha 2 – Transmittanční profil pro vzorek číslo 1 (18-hodinový test)



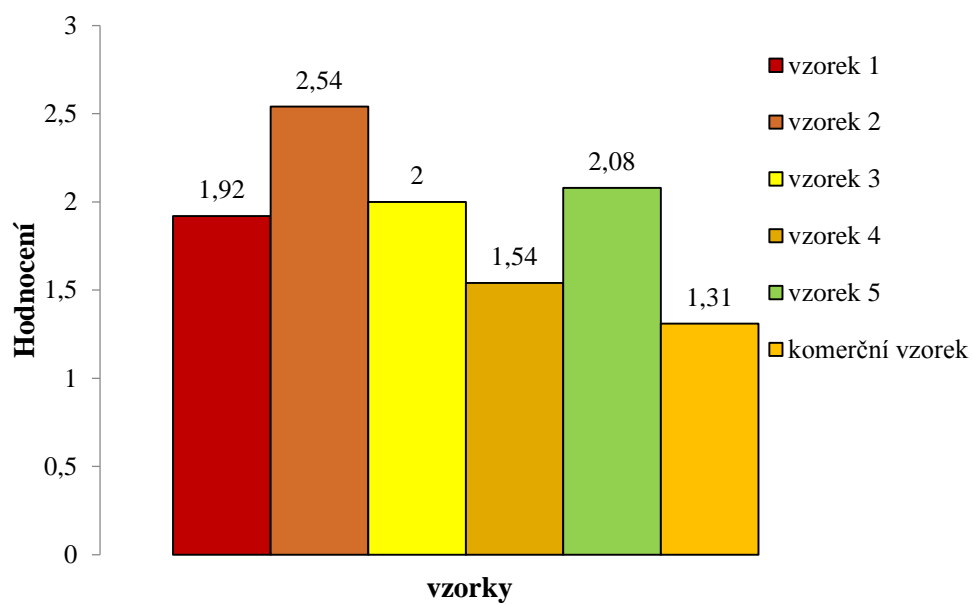
Příloha 3 – Transmitanční profil pro vzorek číslo 2 (3-hodinový test)



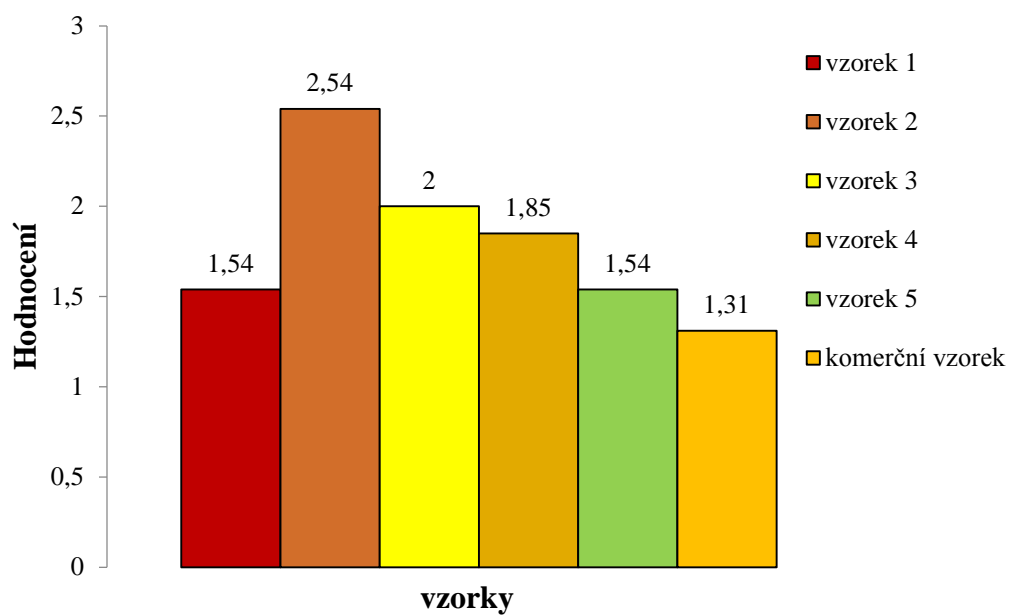
Příloha 4 – Transmittanční profil pro vzorek číslo 2 (3-hodinový test)



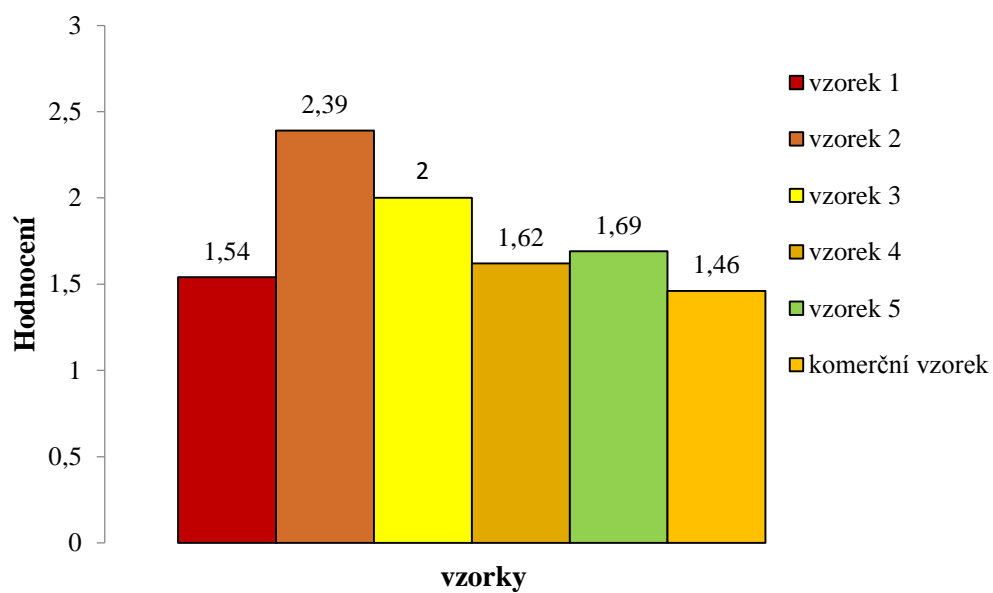
Příloha 5 – Transmittanční profil pro vzorek číslo 3 (18-hodinový test)



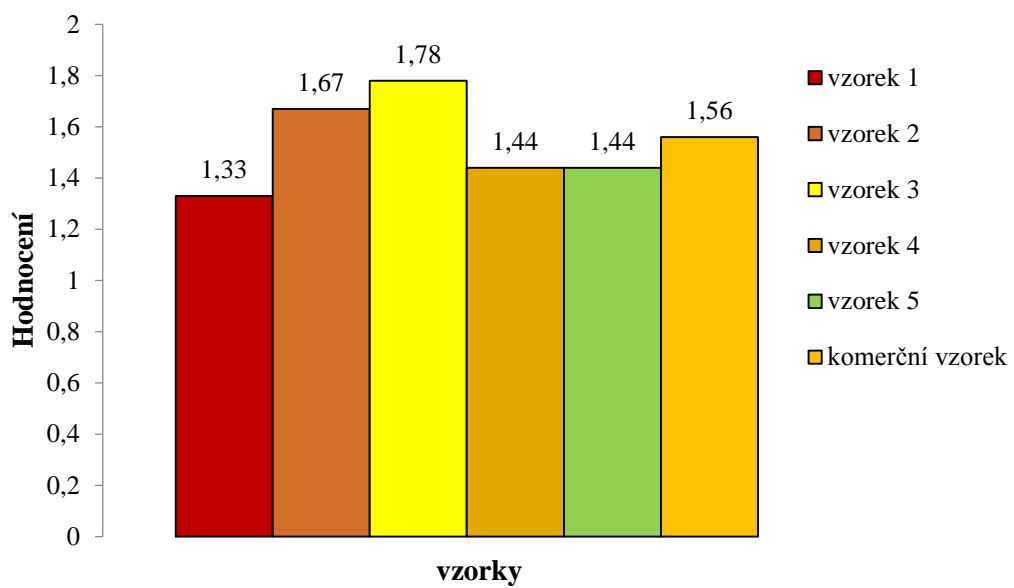
Příloha 6 – Hodnocení textury vzorků



Příloha 7 – Hodnocení nanášení vzorků



Příloha 8 – Hodnocení vstřebávání vzorků



Příloha 9 – Hodnocení pocitu po nanášení vzorků

Příloha 10 – Vzorový příklad dotazníku pro hodnocení kvality vzorků

Vzorek 1

Vyhovuje Vám zabarvení přípravku? Označte správnou odpověď

- ano
- ne

Jak byste ohodnotil/a vůni přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a texturu přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a vstřebávání přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a pocit po nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Vzorek 2

Vyhovuje Vám zabarvení přípravku? Označte správnou odpověď

- ano
- ne

Jak byste ohodnotil/a vůni přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a texturu přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a vstřebávání přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a pocit po nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Vzorek 3

Vyhovuje Vám zabarvení přípravku? Označte správnou odpověď

- ano
- ne

Jak byste ohodnotil/a vůni přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a texturu přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a vstřebávání přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a pocit po nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Vzorek 4

Vyhovuje Vám zabarvení přípravku? Označte správnou odpověď

- ano
- ne

Jak byste ohodnotil/a vůni přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a texturu přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a vstřebávání přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a pocit po nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Vzorek 5

Vyhovuje Vám zabarvení přípravku? Označte správnou odpověď

- ano
- ne

Jak byste ohodnotil/a vůni přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a texturu přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a vstřebávání přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a pocit po nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Komerční vzorek

Vyhovuje Vám zabarvení přípravku? Označte správnou odpověď

ano

ne

Jak byste ohodnotil/a vůni přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a texturu přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a vstřebávání přípravku? (od 1 do 5)

Jak byste ohodnotil/a pocit po nanášení přípravku? (od 1 do 5)

Který ze vzorků se Vám líbil nejvíc? _____